

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ REAKTİF BOYA BANYOLARININ
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Burcu VARDAR
(501041702)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Olcay TÜNAY (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Mehmet KARPUZCU (G.Y.T.E.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında bilgi, hoşgörü ve anlayışı ile daima yanımda olan, tavsiye ve yardımlarını benden esirgemeyen, bu çalışmanın oluşmasında en büyük paya sahip değerli danışman hocam Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yardımlarıyla yanımda olan, değerli bilgilerini benimle paylaşan sayın hocalarım Prof. Dr. Olcay TÜNAY ve Doç. Dr. İdil Arslan ALATON'a teşekkürü bir borç bilirim.

Elektrokimyasal arıtma uygulaması konusundaki bilgi birikimini çalışma grubumuza büyük özveri ile aktaran ayrıca deneysel çalışmamda kullanılan boya banyosu reçetesini ve kullandığım kimyasal maddeleri ve bunların güvenlik bilgi formlarını temin eden Dr. İzzet ALATON'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmamda kullanılan elektrokimyasal reaktörü tasarlayan ve problemsiz bir şekilde kullanımında emeği geçen Elektrik Mühendisi Yüksel ŞEKER'e teşekkür ederim.

Biyolojik arıtma denemelerinde laboratuvar desteği veren Yüksek Mühendis Aslı ÇİĞGIN'a, AOX ölçümleri için ise Araş. Gör. Serdar DOĞRUEL ve Araş. Gör. Egemen AYDIN'a da teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışma sırasında sağladıkları yardım için tüm laboratuvar personeline, tüm çalışmam boyunca beni yalnız bırakmayan, yardımlarını ve özverili çalışmalarını benden esirgemeyen değerli arkadaşlarıma çok teşekkürler.

Bugüne değin, maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen, elde ettiğim başarılarıdaki en büyük paya sahip, daima yanımda olacaklarına inandığım sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2006

Burcu VARDAR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Endüstrinin Tanımı	4
2.2. Tekstil Endüstrisinde Üretim	4
2.2.1. Hammaddeler	4
2.2.2. Üretim proses ve işlemleri	5
2.2.3. Tekstil endüstrisinde altkategorilerin belirlenmesi	7
2.2.4. Tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonunun altkategoriler bazında incelenmesi	11
2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler, Özellikleri ve Uygulama Şekilleri	16
2.3.1. Boyarmaddeler hakkında genel bilgi	16
2.3.2. Boyarmaddelerin sınıflandırılması	16
2.3.3. Reaktif boyarmaddeler	22
2.3.3.1. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı	25
2.3.3.2. Reaktif boyarmaddelerin reaktivitesi	34
2.3.3.3. Reaktif boyarmaddelerle boyama mekanizması	35
2.3.3.4. Reaktif boyarmaddelerle boyama uygulamaları	36
2.3.3.5. Reaktif boyarmaddeler ile boyama metotları	37
2.4. Tekstil Endüstrisinde Boyarmaddelerden Kaynaklanan Renk Sorunu ve Renk Giderme Yöntemleri	48
2.4.1. Renk sorunu	48
2.4.2. Renk giderme yöntemleri	49
2.4.2.1. Koagülasyon/flokülasyon	49
2.4.2.2. Membran prosesler	49
2.4.2.3. Adsorpsiyon, iyon değişimi ve ekstraksiyon	50

2.4.2.4. Biyolojik arıtım	51
2.4.2.5. Kimyasal oksidasyon	51
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ	59
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	59
3.1.1. Yükseltgenme – indirgenme reaksiyonlarının genel prensipleri	59
3.1.2. Elektrot potansiyelleri	60
3.1.3. Piller ve elektrotlar	62
3.1.4. Anlık ve ortalama akım verimi	65
3.2. Elektrokimyasal Proseslerin Türleri	66
3.2.1. Elektrokoagülasyon	66
3.2.1.1. Elektrokoagülasyonun tanımı	66
3.2.1.2. Elektrokoagülasyon tekniğinin avantaj ve dezavantajları	70
3.2.1.3. Elektrokoagülasyonda kullanılan reaktör tipleri	71
3.2.1.4. Elektrokoagülasyonu etkileyen faktörler	76
3.2.2. Elektroflotasyon	80
3.2.2.1. Elektroflotasyonun tanımı	80
3.2.2.2. Elektroflotasyon tekniğinin avantaj ve dezavantajları	80
3.2.2.3. Elektroflotasyonda kullanılan reaktör tipleri	81
3.2.2.4. Elektroflotasyonu etkileyen faktörler	86
3.2.3. Elektrooksidasyon	88
3.2.3.1. Elektrooksidasyonda kullanılan reaktör tipleri	95
3.3. Elektrokimyasal Arıtma Uygulamaları	96
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	130
4.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması	130
4.2. Deneysel Çalışma Düzeni	133
4.2.1. Deneylerde kullanılan materyal ve metot	133
4.2.1.1. Banyo muhtevası	133
4.2.1.2. Materyal ve metot	134
4.2.2. Deneylerin yürütülüşü	136
4.3. Elektrokimyasal Arıtma Uygulaması Deney Sonuçları	138
4.3.1. Çelik elektrotlar ile elektrokimyasal arıtma uygulaması deney sonuçları	138
4.3.1.1. Başlangıç pH'sının KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi	139
4.3.1.2. Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi	141

4.3.1.3. Elektrolit tipinin KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi	143
4.3.2. Alüminyum elektrotlar ile elektrokimyasal arıtma uygulamaları deney sonuçları	145
4.3.2.1. Başlangıç pH'sının KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi	145
4.3.2.2. Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi	149
4.3.3. Boya banyo bileşenlerinin elektrokimyasal arıtma uygulaması üzerine etkisi	152
4.3.4. Koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları	161
4.3.5. Fenton deney sonuçları	163
4.4. Yöntemlerin Karşılaştırılması	165
4.5. Toksisite Deneyleri	166
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	168
KAYNAKLAR	172
EKLER	178
ÖZGEÇMİŞ	209

KISALTMALAR

AKM	:	Askıda Katı Madde
Al	:	Alüminyum
AMBI	:	5–Amino–6Methyl–2–Benzimidazolone
ANDS	:	1–Aminonaftalen–3,6–Disülfonik asit
AOP	:	Advanced Oxidation Processes
AOX	:	Adsorbable Organic Xalogens
BDD	:	Boron Doped Diamond
BOİ₅	:	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DAF	:	Çözünmüş Hava Flotasyonu
DSA	:	Dimensionally Stable Anode
EC	:	Elektrocoagulation
EOI	:	Electrochemical Oxidability Index
EPA	:	Environmental Protection Agency
F	:	Flokülan
HRT	:	Hidrolik Bekletme Süresi
ICE	:	Instantaneous Current Efficiency
IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
İK	:	İnorganik Flokülan
K	:	Kompozisyon
KOİ	:	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
OK	:	Organik Koagülan
PAC	:	Polialüminyum Klorür
PTFE	:	Politetrafloroetilen
SKKY	:	Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği
SL	:	Elektrot Ömrü
SN₂	:	Nükleofilik Biomoleküler Substitüsyon
SUS	:	Paslanmaz Çelik
TÇK	:	Toplam Çözünmüş Katı
THM	:	Trihalometan
TOK	:	Toplam Organik Karbon

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1 Altkategorilere göre atıksu kaynakları ve oluşan atıksu miktarları...	12
Tablo 2.2 Kirletici parametrelerin altkategorizasyon bazında dağılımı.....	13
Tablo 2.3 Altkategorilere göre atıksu karakterleri.....	14,1
Tablo 2.4 Farklı boya/elyaf kombinasyonları için fiksasyon dereceleri.....	5
Tablo 2.5 Fenton prosesinin avantajları ve dezavantajları.....	25
Tablo 3.1 Yağlı atıksuların arıtımında ekonomik parametreler.....	53
Tablo 3.2 Farklı pH ve elektrot malzemelerinde gaz kabarcıklarının boyutları	81
Tablo 3.3 Farklı akım yoğunluğu ve elektrot malzemelerinde ortalama gaz kabarcık boyutu.....	87
Tablo 3.4 Farklı anotların oksijen oluşum potansiyelleri.....	88
Tablo 3.5 Tipik kimyasal reaktanların oluşum potansiyelleri.....	91
Tablo 4.1 Deneysel çalışmada kullanılan boyarmaddeler ve özellikleri.....	91
Tablo 4.2 Deneylerde kullanılan boya banyosunun reçetesi.....	134
Tablo 4.3 Elektrokimyasal arıtma deneylerinde kullanılan boya banyolarının karakteri.....	134
Tablo 4.4 Boya banyo kompozisyonları.....	138
Tablo 4.5 Koagülasyon-flokülasyon deneylerinde kullanılan boya banyolarının karakteri.....	152
Tablo 4.6 Fenton deneylerinde kullanılan boya banyosunun karakteri.....	161
Tablo 4.7 Fe^{2+} dozunun KOİ giderimi üzerine etkisi.....	163
Tablo 4.8 Optimum koşullarda proseslerin karşılaştırılması.....	164
EK. A1. Numune 1 ile 5A (22 mA/cm ²) ve pH 1.5’da çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	165
EK.A2. Numune 1 ile 5A ve pH 3’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	180
EK. A3. Numune 1 ile 5A ve pH 5’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	180
EK. A4. Numune 2 ile 5A ve pH 7’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	181
EK. A5. Numune 1 ile 5A ve pH 9’da çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	181

EK. A6.	Numune 1 ile 5A ve pH 11’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	182
EK. B1.	Numune 3 ile 7.5A (33 mA/cm ²) ve pH 5’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	184
EK. B2.	Numune 1 ile 10A (43 mA/cm ²) ve pH 5’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	184
EK. B3.	Numune 1 ile 15A (65 mA/cm ²) ve pH 5’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	185
EK. B4.	Numune 1 ile 20A (87 mA/cm ²) ve pH 5’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	185
EK. B5.	Çelik elektrotlar ile yürütülen deneylerde çamur hacim indeksi (SVI) sonuçları.....	186
EK. C1.	Numune 4 ile 5A ve pH 3’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	188
EK. C2.	Numune 4 ile 5A ve pH 5’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	188
EK. C3.	Numune 4 ile 5A ve pH 7’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	189
EK. C4.	Numune 4 ile 5A ve pH 9’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	189
EK. C5.	Numune 4 ile 5A ve pH 11’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	190
EK. D1.	Numune 4 ile 7.5A ve pH 5’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	192
EK. D2.	Numune 4 ile 10A ve pH 5’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	192
EK. D3.	Numune 4 ile 15A ve pH 5’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	193
EK. D4.	Numune 4 ile 20A ve pH 5’de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	193
EK. E1.	Numune 5 ile 5A ve pH 11’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları (sodyum sülfatlı tam reçete).....	195
EK. E2.	Numune 6 ile 5A ve pH 5’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları (sodyum sülfatlı tam reçete).....	195
EK. F1.	Kompozisyon Ç1 ile 5A ve pH 11’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	197
EK. F2.	Kompozisyon Ç2 ile 5A ve pH 11’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	197
EK. F3.	Kompozisyon Ç3 ile 5A ve pH 11’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	197
EK. F4.	Kompozisyon Ç4 ile 5A ve pH 11’de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	198
EK. F5.	Kompozisyon Ç5 ile 5A ve pH 11’de çelik elektrot kullanılarak	

	yürütülen deney sonuçları.....	198
EK. F6.	Kompozisyon Ç6 ile 5A ve pH 9'da çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	199
EK. F7.	Kompozisyon Ç6 ile 5A ve pH 11'de çelik elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	199
EK. G1.	Kompozisyon A1 ile 5A ve Ph 11'de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	201
EK. G2.	Kompozisyon A2 ile 5A ve pH 11'de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	201
EK. G3.	Kompozisyon A3 ile 5A ve pH 11'de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	201
EK. G4.	Kompozisyon A4 ile 5A ve pH 11'de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	202
EK. G5.	Kompozisyon A5 ile 5A ve pH 11'de alüminyum elektrot kullanılarak yürütülen deney sonuçları.....	202
EK. H1.	Numune 7 ile koagülan olarak FeSO ₄ 'ün kullanıldığı koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları.....	204
EK. H2.	Numune 8 ile koagülan olarak FeCl ₃ 'ün kullanıldığı koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları.....	204
EK. H3.	Numune 8 ile koagülan olarak alumun kullanıldığı koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları.....	204
EK. I1.	Numune 9 ile 20 mM H ₂ O ₂ ve 5 mM Fe ²⁺ ilave edilerek yürütülen Fenton deney sonuçları.....	206
EK. I2.	Numune 9 ile 40 mM H ₂ O ₂ ve 5 mM Fe ²⁺ ilave edilerek yürütülen Fenton deney sonuçları.....	206
EK. I3.	Numune 9 ile 60 mM H ₂ O ₂ ve 5 mM Fe ²⁺ ilave edilerek yürütülen Fenton deney sonuçları.....	206
EK. J1.	AOX sonuçları.....	208

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Reaktif boyarmaddelerin genel yapısı	23
Şekil 2.2 : Di ve monoklorotriazinil boyarmaddelerin kimyasal yapısı	26
Şekil 2.3 : Triklorotriazin siyanürilklorürün kimyasal yapısı	26
Şekil 2.4 : Siyanüriltrioklorürün kimyasal yapısı	26
Şekil 2.5 : Ester bağı oluşumu	27
Şekil 2.6 : Hidroliz sonucu oluşan mono ve dihidroksi türevleri	28
Şekil 2.7 : Trihalojen primidinil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı	29
Şekil 2.8 : Dikloro kinoksalin karbonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı	29
Şekil 2.9 : Kloro bentiazolil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı	29
Şekil 2.10 : Kloro ftalazin karbonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı	30
Şekil 2.11 : Kloro pridazonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı	30
Şekil 2.12 : Fiksaj komponentine örnek	33
Şekil 2.13 : Boyarmaddenin selülozla reaksiyon vererek elyafa bağlanması	34
Şekil 2.14 : Reaktif boyarmaddeler ile boyama metotları	39
Şekil 3.1 : Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü	62
Şekil 3.2 : Sulu ortamda alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	68
Şekil 3.3 : Elektrokoagülasyonda oluşacak alüminyum hidroksit Kompleksleri	69
Şekil 3.4 : Sulu ortamda demir kompleksleri ve pH ilişkisi	70
Şekil 3.5 : Paralel bağlı monopolar elektrokoagülasyon reaktörü	72
Şekil 3.6 : Seri bağlı monopolar elektrokoagülasyon reaktörü	73
Şekil 3.7 : Dipolar elektrotların paralel bağlandığı elektrokoagülasyon reaktörü	74
Şekil 3.8 : Tek ve çoklu kanallardan su akışı	74

Şekil 3.9	: Silindirik elektrotlu elektrokoagülasyon ünitesi	75
Şekil 3.10	: Alternatif silindirik dizayn	76
Şekil 3.11	: Elektroflotasyon için klasik elektrot düzeni	82
Şekil 3.12	: Elektroflotasyon için farklı bir düzen	83
Şekil 3.13	: Elektroflotasyon için alternatif bir düzen	83
Şekil 3.14	: Kombine elektrokoagülasyon ve elektroflokülasyon	84
Şekil 3.15	: Akışkan ortamlı elektroflotasyon	84
Şekil 3.16	: Tipik bir elektroflotasyon ünitesi	85
Şekil 3.17	: Silindirik elektrotlu reactor	96
Şekil 4.1	: Elektrokoagülatörün yakından görünüşü	135
Şekil 4.2	: Elektrokoagülatör ve dc güç kaynağının birlikte görünüşü	135
Şekil 4.3	: Farklı pH'larda zamana karşı KOİ giderimleri	139
Şekil 4.4	: Başlangıç pH'sına karşı KOİ giderimleri	141
	: Farklı akım yoğunluklarında zamana karşı KOİ giderimleri	142
Şekil 4.5		142
Şekil 4.6	: Akım yoğunluğuna karşı KOİ giderimleri	142
	: Çelik elektrotlar kullanılması durumunda KOİ giderimleri	144
Şekil 4.7		144
	: Çelik elektrotlar kullanılması durumunda renk giderimleri	144
Şekil 4.8		145
Şekil 4.9	: Farklı pH'larda zamana karşı KOİ giderimleri	146
Şekil 4.10	: Başlangıç pH'sına göre KOİ giderimleri	147
Şekil 4.11	: Farklı pH'larda zamana karşı renk giderimleri	148
Şekil 4.12	: Başlangıç pH'sına karşı renk giderimleri	149
Şekil 4.13	: Farklı akım yoğunluklarında KOİ giderimleri	150
	: Farklı akım yoğunluklarında zamana karşı renk giderimleri	151
Şekil 4.14		151
Şekil 4.15	: Akım yoğunluğuna karşı renk giderimleri	153
Şekil 4.16	: Akım yoğunluğuna karşı KOİ giderimleri	154
Şekil 4.17	: NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi	155
Şekil 4.18	: NaCl konsantrasyonunun renk giderimi üzerine etkisi	155
Şekil 4.19	: Sodyum karbonatın KOİ giderimi üzerine etkisi	157
Şekil 4.20	: Sodyum karbonatın renk giderimi üzerine etkisi	157
Şekil 4.21	: İyon tutucunun KOİ giderimi üzerine etkisi	158
Şekil 4.22	: İyon tutucunun renk giderimi üzerine etkisi	159
Şekil 4.23	: İyon tutucu ve Na ₂ CO ₃ 'ün KOİ giderimi üzerine etkisi	159
Şekil 4.24	: İyon tutucu ve Na ₂ CO ₃ 'ün renk giderimi üzerine etkisi	160
Şekil 4.25	: Çelik elektrotlarda banyo bileşenlerinin KOİ giderimi üzerine etkisi	160
Şekil 4.26	: Çelik elektrotlarda banyo bileşenlerinin renk giderimi üzerine etkisi	161
Şekil 4.27	: Alüminyum elektrotlarda banyo bileşenlerinin KOİ giderimi üzerine etkisi	161
Şekil 4.28	: Alüminyum elektrotlarda banyo bileşenlerinin renk giderimi üzerine etkisi	161

Şekil 4.29	: Koagülan dozunun KOİ giderimi üzerine etkisi	162
Şekil 4.30	: Koagülan dozunun renk giderimi üzerine etkisi	162
Şekil 4.31	: Fenton denemesinde H ₂ O ₂ dozunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi	164
Şekil 4.32	: Fenton denemesinde H ₂ O ₂ dozunun renk giderimi üzerindeki etkisi	165
Şekil 4.33	: Biyolojik arıtmada sürenin KOİ giderimi üzerine etkisi	167

SEMBOL LİSTESİ

E°	: Standart elektrot potansiyeli
E_{pil}	: Bir pilin elektrot potansiyeli
E_{oks}	: Oksidasyon yarı reaksiyonunun potansiyeli
E_{red}	: Redüksiyon yarı reaksiyonunun potansiyeli
F	: Faraday sabiti [96500 C/mol]
$[F]$	: Reaktif boya moleküllerinin konsantrasyonu
ΔG	: Serbest Enerji Değişimi
ΔG°	: Standart serbest enerji değişimi
I	: Akım şiddeti [A]
i	: Akım yoğunluğu
k	: Orantı sabiti
K_H	: Fiksasyon hız sabiti (reaktivite)
m	: Madde miktarı
n	: Transfer olan elektron sayısı
p_e	: Elektron aktivitesi
Q	: Reaksiyon denge sabiti
Q^*	: Elektrik miktarı
R	: Gaz sabiti [$\text{cal } ^{\circ}\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]
$[\text{SEL-O}^{\cdot-}]$	: Elyaftaki aktif ve içine girilebilir bölgelerin konsantrasyonu
T	: Mutlak sıcaklık [$^{\circ}\text{K}$]
t	: Zaman
V_{O_2}	: Oksijen akış hızı
V	: Elektrolit hacmi [lt]

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ REAKTİF BOYA BANYOLARININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMI

ÖZET

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi boyama işleminde kullanılan bir reaktif boya banyosunun elektrokimyasal arıtma ile renk ve KOİ giderimi konusu incelenmiştir.

Birinci bölümde, yapılan çalışmanın önemi vurgulanarak, amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler, üretim proses ve işlemleri incelenmiş, altkategorilere göre atıksu kaynakları ve oluşan günlük atıksu miktarları belirlenmiştir. Altkategorilere göre kirletici parametreler belirtilerek atıksu karakterleri çıkarılmıştır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin özellikleri ve uygulama şekillerinden kısaca bahsedildikten sonra reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı, boyama mekanizması ve boyama uygulamaları hakkında geniş bir literatür incelemesi yapılmıştır. Daha sonra tekstil endüstrisinde renk sorunu ve uygulanan renk giderme yöntemlerinden bahsedilmiştir.

Üçüncü bölümde elektrokimyasal prosesin esaslarından kısaca bahsedildikten sonra elektrokimyasal arıtma uygulamalarının (elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon) tanımı, avantaj ve dezavantajları, her birinde kullanılan reaktör tipleri ve her birini etkileyen faktörler açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde elektrokoagülasyon uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney sonuçları ile birlikte koagülasyon-flokülasyon ve Fenton deney sonuçları verilmiş ve bunlar tartışılmıştır.

Beşinci bölümde deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır. İncelenen arıtma uygulamaları arasından en uygun olan arıtma düzeni seçilmiştir.

TREATMENT OF REACTIVE DYE BATHES IN TEXTILE INDUSTRY BY ELECTROCHEMICAL METHODS

SUMMARY

In this study, COD and color removal from a reactive dye bath used in dyeing process of textile industry using electrochemical treatment was investigated.

In the first section, the importance, the aim and the scope of the study were explained.

In the second section, the raw materials used in textile industry and production processes were examined, wastewater sources on the basis of subcategories and amount of wastewater produced per day were explained. Wastewater characterization was determined employing the pollutant parameters of subcategories. The properties and application of dyes used in textile industry was reviewed. A detailed literature search on chemical structure, dyeing mechanism and dyeing applications of reactive dyes was made. Color problem in textile industry and methods of removal were summarized.

In the third section, the basis of electrochemical process was given. The definition, advantage and disadvantages of electrochemical treatment applications (electrocoagulation, electroflotation and electrooxidation), the reactor types used in these processes and the factors affecting these processes were explained.

In the fourth section, the results of electrocoagulation experiments as well as the results of coagulation-flocculation and Fenton oxidation applications were given and comparatively assessed.

In the fifth section, the evaluation of experimental results was presented and the best practicable scheme was selected.

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 kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımında artışa neden olmuştur. Kullanılan bu sular kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verildiği takdirde doğaya yaptığı etkiler önemli düzeyde olmakta, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynak sınırlılığı ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanması için doğal kaynakların korunması gerekliliği çevre bilincini ortaya çıkarmıştır. Toplumların artan çevre bilinci ve buna paralel olarak ortaya çıkan doğal çevreyi korumacı yaklaşımlar nedeniyle, günümüzde endüstriyel atıksuların arıtımı giderek önem kazanmıştır. Birçok endüstri kategorisinde üretim sonucu oluşan atıksuların uzaklaştırılmasında ilk adım bu atıksuların çevreye zarar vermeyecek düzeyde arıtılabilmeleri için yeterli ve uygulanabilir arıtma teknolojilerinin tanımlanmasıdır. Bu husus, aynı zamanda, söz konusu atıksuların deşarj standartlarının sağlanması açısından da önem taşımaktadır. Deşarj standartlarının ülkemizde de yaygınlaşmaya başlaması bazı endüstri kategorilerinde uygulanmakta olan arıtma teknolojilerinin yetersiz kalmasına neden olmuştur. Dolayısıyla, bu gelişmeye paralel olarak yeni arıtma teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir.

Türkiye’de en gelişmiş endüstri dalı olan tekstil endüstrisi toplam endüstriyel üretimin % 20’sini oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinin yüksek su tüketimi dolayısıyla atıksu üretimi fazla olup, bu atıksuların kirlilik kaynağı liflerde mevcut olan safsızlıklar, kullanılan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyarmaddelerdir. Boyama işlemi, tekstil endüstrisinin en önemli proseslerinden biri olmakla beraber yoğun renk ve aynı zamanda refrakter (konvansiyonel arıtma sistemlerinde arıtılamayan) madde içeren endüstriyel atıksu miktarının da önemli kısmını oluşturmaktadır. Boyama işlemleri sonucu oluşan boyalı atıksularda önemli bir kirletici parametre olan renk için ülkemizde bir deşarj standardı

bulunmamaktadır. Bununla birlikte renk parametresi gerek estetik açıdan gerekse ekolojik denge açısından ciddi problemler yaratmaktadır. Koyu renkli sular güneş ışınlarının geçişini engelleyerek fotosentezi yavaşlatmaktadır. Rengin artması, fotosentez hızını yavaşlattığından ve dolayısıyla çözünmüş oksijen miktarı azaldığından canlı hayatını olumsuz yönde etkilemektedir. Aerobik olarak ayrışamayan bazı boyarmaddelerin alıcı ortam sularında, sedimentlerde birikmeleri sonucunda anoksik şartlarda kanserojen aromatik aminlere indirgenmeleri mümkündür.

Çözünmüş ve kolloidal yapıdaki rengin kaynağı olan boyarmaddelerin çevreye olan zararlarını en aza indirmek ve kirliliği kontrol altına almak için tekstil terbiye proseslerinden kaynaklanan rengin giderimi oldukça önem taşımaktadır. Renk gidermede biyolojik ve kimyasal metotlar uygulanmakla birlikte tekstil atıksularından renk gideriminde biyolojik proseslerin fazla etkili olmadığı diğer bir ifadeyle biyolojik arıtma uygulaması ile istenilen ölçüde renk giderimi sağlanamadığı buna karşın fiziko-kimyasal yöntemlerin daha yüksek renk giderimi sağladığı görülmüştür. Ancak kimyasal yöntemlerle (oksidasyon, çöktürme, adsorpsiyon vs.) renk giderme konusunda ilave çalışmalara ihtiyaç duyulduğu görülür bir gerçektir. Son yıllarda boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtılmasında gerek uygulama kolaylığı gerekse ekonomik açıdan elektrokimyasal yöntemler kullanılmaya başlanmış ve bu konudaki araştırmalar önem kazanmıştır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisi boyama işlemlerinde kullanılan bir reaktif boya banyosunun çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal arıtımı sonucu başlangıç pH'sı, akım yoğunluğu, elektrolit ve elektrot malzemesi tipi ve süre gibi işletme parametrelerinin ve boya banyo bileşenlerinin proses verimi üzerinde etkisinin belirlenmesi, prosesin uygulama esaslarının tanımlanması ve elde edilen renk, KOİ, AOX ve biyolojik arıtılabilirlik sonuçlarının daha önce yürütülen koagülasyon-flokülasyon ve Fenton oksidasyon prosesleri deney sonuçları ile karşılaştırılarak en uygun arıtma düzeninin önerilmesidir.

Bu amaç doğrultusunda aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır. Tekstil endüstrisi atıksularının özellikleri ve kaynakları incelenmiş, kirlletici parametreler ve arıtma ihtiyacı belirlenmiştir. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan arıtma

yöntemleri araştırılmış, bu çalışmanın amacını oluşturan elektrokimyasal arıtmanın bu arıtma yöntemlerine üstünlüğünü ortaya koymak için elektrokimyasal arıtma ile ilgili ayrıntılı bir literatür incelemesi yapılmıştır. Bu teorik incelemeler ve daha önce yapılmış uygulamalar birlikte değerlendirilmiştir.

Başlangıç pH'sı, akım yoğunluğu elektrolit ve elektrot malzemesi tipi ve süre gibi işletme parametrelerinin ve boya banyo bileşenlerinin proses verimi üzerinde etkisinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar planlanmış; bu çalışmalar ile ilgili düzenler tanıtılmış; elde edilen sonuçlar verilerek bunların değerlendirilmesi yapılmıştır.

Teorik ve deneysel çalışma sonuçları birlikte değerlendirilerek bu çalışma kapsamında ele alınan tekstil endüstrisi boyama işlemi reaktif boya banyosu için elektrokimyasal arıtmanın genel esasları ortaya konmuş ve bu yöntemin uygulama esaslarına yönelik öneriler sunulmuştur.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Endüstrinin Tanımı

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünlerini imal eden bir endüstri dalı olup, doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boyama, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içermekte ancak çırçırılama, kimyasal elyafların üretimi ve konfeksiyon tekstil endüstrisi kategorisinin dışında yer almaktadır. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler doğal, sentetik ve yapay ipliklerinin hazırlanması; dokuma, örme veya başka yöntemler yardımıyla dokunmuş kumaş, örgü kumaş, halı gibi tekstil ürünleri elde edilmesi; elyaf, iplik, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, apre, baskı gibi terbiye işlemleridir (Göknil ve *diğ.*, 1984; Tünay ve *diğ.*, 1996).

2.2. Tekstil Endüstrisinde Üretim

2.2.1. Hammaddeler

Tekstil endüstrisinde hammadde olarak elyaf kullanılmaktadır. Kesikli halde veya sonsuz uzunlukta filamanlar şeklinde bulunan elyaflar; doğal elyaflar, sentetik elyaflar ve yapay elyaflar olmak üzere üç grupta ele alınmaktadır. Doğal elyaflar hayvan kökenli elyaflar (protein elyaflar) ve bitkisel kökenli elyaflar (selülozik elyaflar) olmak üzere başlıca iki gruba ayrılmaktadır. Yün ve ipek protein elyaflara, keten, kenevir ve jüt ise selülozik elyaflara örnek olarak verilebilmektedir. Sentetik elyaflar, selülozik olmayan organik maddelerden sentetik olarak üretilmektedir. Başlıca sentetik elyaf türleri arasında polyester, naylon ve poliakrilik yer almaktadır. Yapay elyaflar ise doğal selülozdan kimyasal proseslerin uygulanması sonucunda elde edilen elyaflardır. Asetat rayon ve viskoz rayon yapay elyaflara örnek olarak verilmektedir (Tünay ve *diğ.*, 1996; Göknil ve *diğ.*, 1984; Sözen, 1991).

2.2.2. Üretim proses ve işlemleri

Tekstil endüstrisinde yer alan prosesler, işlenen hammaddenin özelliğine bağlı olarak bazı farklılıklara sahip olmakla birlikte genelde birbirleriyle benzerlik göstermektedir. Tekstil endüstrisinde doğal ve üretilmiş elyaflar kullanılarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal edilmektedir. Tekstil endüstrisi doğal ve fabrikasyon ipliklerinin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içermektedir. Tekstil endüstrisinin bütün kollarında yıkama, boyama, baskı gibi temel proseslere rastlanabilmektedir. Farklı elyaflar kullanıldığı takdirde kullanılan kimyasal maddeler değiştiğinden endüstride yer alan proses ve işlemlerin en çok kullanılan elyaf türlerine göre ele alınıp incelenmesi gerekmektedir (Göknil ve diğ., 1984).

Tekstil ürünleri esas olarak kuru ve yaş prosesler aracılığıyla elde edilmektedir. Yaş prosesler kuru prosesleri takiben uygulanmakta ve büyük ölçüde boyama ve/veya apre işlemlerini içermektedir. Kuru prosesler su kullanımı gerektirmediğinden dolayı kirlenme açısından önem taşımamaktadır (Sözen, 1991). Kuru prosesler ile su kullanımı gerektiren ve yaş prosesler olarak adlandırılan işlemler aşağıda açıklanmıştır.

Kuru Prosesler

İplik Üretimi : Elyaftan iplik çekme, eğirme, çekerek büzme, daha sonraki işlemler için hazırlık adımı olarak bobinlere aktarma ve bükme bu kademenin işlemleri arasında yer almaktadır (Sözen, 1991).

İnce ve Uzun Ürünler : Üretim örgü ve büküm kademelerinden meydana gelmektedir (Sözen, 1991).

Açık Enli Ürünler : Üretim dokuma, tafting, keçeleştirme ve sağlamlaştırma, örgü ve floklaştırma adımları aracılığıyla gerçekleştirilmektedir (Sözen, 1991).

Yaş Prosesler

Piştirme : Doğal ve sentetik malzemelerde bulunması istenmeyen maddelerin çıkarılması işlemidir. Malzemenin görünümünü güzelleştirmek ve çirçirlama sırasında pamuk liflerinin içerisine giren yaprak, yağ, parafin gibi yabancı maddeleri uzaklaştırmak için uygulanmaktadır. İşlemin uygulandığı sırada içinde deterjan veya sabun bulunan sıcak alkali çözeltiler (genellikle kostik soda veya soda külü)

kullanılmaktadır. Pamuğun yetişmesi sırasında kullanılan kimyasal maddeler bu işlem uygulanırken atıksuya geçmektedir (Sözen, 1991).

Haşıllama : Pamuk elyafların dokuma sırasında sağlamlık kazanması için üstlerinin nişasta, modifiye nişasta, polivinil alkol, polivinil asetat, karboksimetil selüloz ve sakız gibi maddelerle kaplanması işlemidir. Bu işlem sırasında haşıllama kazanlarından, tamburlardan, haşıl karıştırıcıdan, haşıllama alanından ve kalan haşıllama zltilerinin deşarj edilmesi ile atıksu oluşmaktadır. Atıksuyun miktarı az olmasına rağmen kirletici yükü yüksektir (Sözen, 1991).

Haşıl Sökme : Haşıllama işleminden sonra kumaşa boyama, ağartma işlemlerinin yapılabilmesi için uygulanmaktadır. Haşıllamada kullanılan maddelerin büyük kısmı suda çözünmediklerinden enzimler, yüzey aktif maddeler, asitler alkiler yardımıyla haşıl sökme işlemleri yapılmaktadır. Işlem sonrası oluşan atıksuyun karakteri, haşıllama için kullanılan maddelere bağlıdır (Sözen, 1991).

Kasarlama : Kasar işlemi pamuk ve diğer elyafların parlaklıklarının artırılması ve yeşilvari olan doğal renklerinin giderilmesi için uygulanmaktadır. Ynl kumaşlar için sadece açık tonlarda boyanacak kumaş ve trikotajlara uygulanmaktadır. Kasar işleminde hidrojen peroksit veya sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bunun yanında kullanılan yardımcı kimyasal maddeler ise sülfürik asit, hipoklorikasit, kostik soda, sodyum bisülfit ve yüzey aktif maddeler olarak sıralanabilmektedir (Sözen, 1991).

Merserizasyon : Bu işlem selüloz bazlı elyaf, pamuk, viskon gibi malzemelere parlaklık kazandırmak için yapılmaktadır. Merserizasyon işleminde kumaş veya elyaf kuvvetli bir bazık zlti ile ıslatılmaktadır. Uygulama işlem sırasında veya sonrasında olabilmektedir (Sözen, 1991).

Apri-İkmal : Kumaşa su geçirmezlik, buruşmazlık, ateşe dayanıklılık, metal kaplama, saydamlık, çekmezlik vb. zelliklerin kazandırılması için yapılmaktadır (Sözen, 1991).

Karbonizasyon : Kirli yn liflerinde bulunan bitkisel artıkların, yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilemeyen kısmının uzaklaştırılması için yapılan kömürleştirme de denilen işlemdir. Karbonizasyon uygulamasında yn inorganik asitlerle veya ısıtılınca asidik özellik gösteren tuzlarla yüksek sıcaklıklarda işlem görmektedir (Sözen, 1991).

Dinkleme : Kumaşa istenilen görünümün ve formunun verilebilmesi için yün liflerinin keçeleşme özelliğinden yararlanılmaktadır. Dinkleme yağlı kumaş ve yıkanmış kumaş dinkleme olarak ikiye ayrılmaktadır (Sözen, 1991).

Boyama : Elyafa, ipliğe ve kumaşa renk kazandırmak amacıyla yapılmaktadır. Boyama sürekli boyama, yarı sürekli boyama veya kesikli boyama olarak değişik sürelerde uygulanmaktadır (Sözen, 1991).

2.2.3. Tekstil endüstrisinde altkategorilerin belirlenmesi

Altkategorizasyon yaklaşımı, aynı kategori içinde olduğu halde üretim farklılıkları olan veya aynı ürünün imalinde farklı proses ve işlemlerin uygulandığı tesislerin atıksularında meydana gelecek farklılıkların ortaya konulmasını amaçlamaktadır. Atıksuların özelliklerinin belirlenmesi ile her altkategori için uygun arıtma teknolojisi tanımlanabilmekte ve böylece atıksu deşarj kalite kriterleri geliştirilebilmektedir (Germirli ve diğ., 1990).

Altkategorizasyon yapılırken sadece atıksu kalitesi benzerliği, gruplama için yeterli olmamaktadır. Tekstil endüstrisindeki altkategorizasyonlar üretim işlemlerine, ürünlere, hammaddelere, su kullanımına ve atıksu karakteristiklerindeki benzerliklere dayanılarak yapılmaktadır (Germirli ve diğ., 1990).

Tekstil endüstrisinde atıksu miktarı ve karakterini etkileyen en önemli faktör hammadde kullanımıdır. Hammaddeler pamuk, yün gibi doğal elyaflar ile yapay olarak elde edilen elyaflar ve bunların karışımından oluşmaktadır. Atıksu miktarı ve karakterini etkileyen diğer önemli faktör, kimyasal maddeler ve su kullanımındaki değişikliklerdir (Germirli ve diğ., 1990).

Endüstriye ait bilgilerle altkategorizasyonun oluşturulmasında kullanılan metotların başında elyafın cinsine (yün, pamuk, sentetik elyaf) göre sınıflandırma gelmektedir. Su Kirlenmesi Kontrol Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atıksuları yedi altkategoriyeye ayrılmaktadır (SKKY, 1998).

- 1) Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye
- 2) Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
- 3) Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
- 4) Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
- 5) Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri

- 6) Halı Terbiyesi ve Benzerleri
- 7) Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atıksu özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak, EPA'ya (Environmental Protection Agency) ait tekstil endüstrisi altkategorileri aşağıda verilmiştir (Göknil ve diğ., 1984).

- 1) Yapağı Yıkama Altkategorisi
- 2) Yünlü Kumaş Son İşlemleri
- 3) Az Su Kullanılan İşlemler
- 4) Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri
- 5) Örgü Kumaş Son İşlemleri
- 6) Halı Üretimi Son İşlemleri
- 7) Stok ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemler
- 8) Dokusuz Yüzeyli Kumaş Son İşlemleri
- 9) Keçeleştirilmiş Son İşlemler
- 10) Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi

Pamuk ve sentetik üretimi 3, 4, 5 ve 7. altkategorilerin, halı üretimi dışındaki bütün yünlü kumaş işlemleri 1. ve 2. kategorilerin, halı üretimi ise 3. ve 6. altkategorilerin kapsamındadır (Göknil ve diğ., 1984). Her bir altkategoride uygulanan işlemler aşağıda açıklanmıştır.

Yapağı Yıkama Altkategorisi : Bu altkategoride ham yün elyaf ve diğer hayvan kıllarının temizlendiği tesisler bulunmaktadır. Yün elyaf ve hayvan kılları bir ön temizlemeyi gerektirmektedir. Dolayısıyla oluşan atıksu ve yapısı bakımından yapağı yıkama altkategorisi, tekstil endüstrisinin diğer altkategorilerinden ayrı bir özellik taşımaktadır (Göknil ve diğ., 1984).

Yünlü Kumaş Son İşlemler Altkategorisi : Bu altkategori yün elyafı, diğer hayvansal kıl veya yün elyafı-hayvansal kıl karışımı kumaşlara ağartma, yıkama, boyama, ateşe dayanıklı hale getirme, güve yemelik vb. işlemlerinden birinin uygulanmasını kapsamaktadır. Yünlü kumaş son işlemleri kategorisinde kimyasal kullanımı değişken olup ve altkategori yüksek kirlilik yükü oluşturmaktadır. Bu nedenle ayrı bir altkategori olarak ele alınmaktadır. Bu altkategoride kendine has boyalar kullanılmaktadır (Göknil ve diğ., 1984).

Az Su Kullanılan İşlemler Altkategorisi : Bu altkategori altında iplik yapımı, dokuma, kumaş emprenyeleme, lastik kordu ve kord bezi emprenyeleme, halı tafting, halı tabanı yapımı gibi çok çeşitli kuru işlemler yapılmaktadır. Altkategorideki esas atık kaynağı kullanılan donanımdan sızma sonucu oluşan atıksu ve yıkama sularıdır (Göknil ve *diğ.*, 1984).

Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri Altkategorisi : Bu altkategori atıksu yükü bakımından tekstil endüstrisinin önemli bir altkategorisini oluşturmaktadır. Uygulanan işlemler haşıl sökme, yıkama, ağartma, merserizasyon, boyama, baskı ve apredir. Dokuma işlemi sırasında çözgü ipliklerinin yüzeyindeki elyaf uçlarını yatıracak tüylenmeyi önlemek, iplik yüzeyini kaplayarak sürtünmeden dolayı olan zedelenmeyi azaltmak ve iplik bünyesine girerek mukavemet ve elastikiyeti artırmak için yapılan haşıllama işleminde ipliklere tatbik edilen haşıl maddesi ile birlikte küf gidericiler, mantar öldürücü ilaçlar gibi önceden koruyucu amaçla kullanılmış kimyasal maddeler ve diğer yabancı maddelerin uzaklaştırılması için haşıl sökme diye tanımlanan işlemler uygulanmaktadır (Göknil ve *diğ.*, 1984). Bu altkategoride bulunan işlemlerin çokluğu, bazı işletmelerde bu işlemlerin bir kısmının yer almaması veya farklı oranlarda uygulanması sebebiyle bu altkategorinin alt bölümlere ayrılmasına ihtiyaç duyulmaktadır (Göknil ve *diğ.*, 1984).

a) Basit İşletmeler : Dokunmuş kumaş terbiyesi altkategorisinin bu alt bölümü kapsamında elyaf hazırlama, haşıl sökme, yıkama, apre işlemleri ve/veya toplam üretiminin % 5'inden daha fazlasına ağartma, boyama veya basma işlemlerinden birisinin uygulanması yer almaktadır. Kompleks ve haşıl sökmeli kompleks işletmeler altkategorisi kapsamına girmeyen bütün dokunmuş kumaş terbiyesi işletmeleri bu alt bölüm kapsamında ele alınmaktadır (Göknil ve *diğ.*, 1984).

b) Kompleks İşletmeler : Dokunmuş kumaş terbiyesi altkategorisinin bu alt bölümü kapsamında elyaf hazırlama, haşıl sökme (toplam üretimin % 50'sinden daha az), yıkama, merserize, apre işlemleri ile ağartma, boyama ve basma işlemlerinden en az iki tanesinin (toplam üretimin % 5'inden daha fazlasına) uygulanması bulunmaktadır (Göknil ve *diğ.*, 1984).

c) Haşıl Sökmeli Kompleks İşletmeler : Dokunmuş kumaş terbiyesi altkategorisinin bu alt bölümü kapsamında elyaf hazırlama, haşıl sökme (toplam üretimin % 50'sinden daha fazlasına), yıkama, merserize, apre işlemleri ile ağartma,

boyama ve basma işlemlerinden en az iki tanesinin (toplam üretimin % 5'inden daha fazlasına) uygulanması bulunmaktadır (Göknil ve diğ., 1984).

Örgü Kumaş Son İşlemler Alt kategorisi : Bu alt kategoride çoğunluğu örgü veya pamuklu sentetik kumaşlara yıkama, ağartma, boyama, baskı ve apre işlemleri uygulanmaktadır. Dokunmuş kumaş son işlemlerinden farklı olarak haşılama, haşıl sökme ve merserizasyon işlemleri bu alt kategoride yer almamaktadır. Bu nedenle daha az kirlilik yüküne sahiptir. İşletmelerde bu alt kategorideki işlemlerin uygulanmasındaki farklılık, bu alt kategorinin de alt bölümlere ayrılmasını gerektirmektedir (Göknil ve diğ., 1984).

a) Basit İşletmeler : Örgü kumaş terbiyesinin bu alt bölümü kapsamında elyaf hazırlama, yıkama, apre işlemleri ve/veya toplam üretimin % 5'inden daha fazlasına ağartma, boyama veya basma işlemlerinden birisinin uygulanması yer almaktadır. Kompleks ve çorap işletmeleri kapsamına girmeyen bütün örgü kumaş terbiyesi işletmeleri bu alt bölüm kapsamında ele alınmaktadır (Göknil ve diğ., 1984).

b) Kompleks İşletmeler : Örgü kumaş terbiyesinin bu alt bölümü kapsamında elyaf hazırlama, yıkama, apre işlemleri ve/veya toplam üretimin % 5'inden daha fazlasına ağartma, boyama veya basma işlemlerinden en az iki tanesinin uygulanması bulunmaktadır (Göknil ve diğ., 1984).

c) Çorap İşletmeleri : Örgü kumaş terbiyesinin bu alt bölümü kapsamında her tipteki çorap için uygulanan boyama ve apre işlemleri yer almaktadır (Göknil ve diğ., 1984).

Halı Üretimi Son İşlemleri Alt kategorisi : Halı üretiminde, genellikle sentetik iplik ve bunun yanında bazı yün ve pamuklular da kullanılmaktadır. Bu alt kategori altında uygulanan işlemler yıkama, boyama, baskı ve apre işlemleridir. Halı terbiyesi işlemin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Halı tafting, halı tabanı yapımı veya iplik boyama işlemleri de bulunan tesisler bu alt kategori kapsamındadır (Göknil ve diğ., 1984).

Stok Elyaf Son İşlemler Alt kategorisi : Bu alt kategoride haşılama ve haşıl sökme işlemleri gerçekleştirilmektedir. Örgü kumaş son işlemlerinden farklı ise merserizasyon ve su kullanımıdır. Kategoride elyafın yıkama, boyama ve son işlemleri yapılmaktadır. Dikiş ipliği, tekstil ve halı elyafı esas üretimi oluşturmaktadır. Elyaf doğal, sentetik ve bunların karışımından elde edilmektedir.

Yıkama, temizleme, ağartma, merserizasyon, boyama ve son işlemleri bu altkategori kapsamındadır (Göknil ve *diğ.*, 1984).

Dokusuz Yüzeyli Kumaş Üretimi Altkategori : Bu altkategori kapsamında yün, pamuk veya sentetik malzemenin tek başına veya karışım halinde mekanik termal ve/veya yapıştırıcılarla birleştirilerek dokusuz yüzeyli ürünlerin üretimi gerçekleştirilmektedir (Göknil ve *diğ.*, 1984).

Keçeleştirilmiş Yüzeyli Kumaş Üretimi Altkategori : Dinkleme ve keçeleştirme işlemleri ile dokusuz yüzeyli ürünlerin üretimi bu altkategori kapsamındadır. Keçeleştirme işleminde kullanılan tipik elyaflar, yün, rayon ve yün-rayon-polyester karışımıdır (Göknil ve *diğ.*, 1984).

Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi Altkategori : Bu altkategoride pişirme, ipek çekimi işlemleri ile ipek ipliği üretimi yapılmaktadır. Kozalardan lif uçlarının bulunarak çekilebilmesi için kozaların sıcak su ve buharla işlem görmesine pişirme (koza kaynatma) denir. Pişirmede amaç, liflerdeki serisin kısmını yumuşatmak ve bu sırada kozaların içerisinin suyla dolmasının sağlanmasıdır (Göknil ve *diğ.*, 1984).

Tekstil endüstrisinde altkategorilere göre atıksu kaynakları ve oluşan günlük atıksu miktarları Tablo 2.1’de verilmektedir.

2.2.4. Tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonunun altkategoriler bazında incelenmesi

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek KOİ ve BOİ’ye sahip, askıda katı madde konsantrasyonu fazla, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksek, yoğun renkli atıksulardır. Bazen toksik bileşenler de içeren tekstil atıksuları kirlilik yoğunluğu ve hacim bakımından ekstrem değerler gösterebilmektedir. Atıksuyun miktar ve kalite özelliklerini belirleyen temel faktörler;

- İşlenen elyafın cinsi,
- Tüm tekstil prosesini kapsayan temel işlemler,
- Proseslerde kullanılan kimyasal maddeler,
- Tesis-içi kontrollerin uygulanma derecesi şeklinde verilmektedir (Göknil ve *diğ.*, 1984).

Tablo 2.1: Altkategorilere Göre Atıksu Kaynakları ve Oluşan Atıksu Miktarları (Göknil ve diğ., 1984)

Altkategoriler	Atıksu Kaynakları	Oluşan Atıksu Miktarı (m³/gün)
Yapağı Yıkama	Yıkama, durulama	35-62
Yün Terbiyesi	Boyama, ağartma, yıkama, durulama, karbonizasyon ve yıkama, dinkleme ve yıkama	115-330
Az Su Kullanılan İşlemler	Haşılama	12-13
Dokunmuş Kumaş Terbiyesi	Haşıl sökme, pişirme-yıkama, merserizasyon-yıkama, ağartma-yıkama, boyama-yıkama, basma, apre-ikmal	110-150
Örgü Kumaş Terbiyesi	Yıkama, pişirme-ağartma, boyama, basma, apre-ikmal	150-165
Halı Terbiyesi	Boyama veya baskı, kurutma, lateks kaplama	60-70
Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi	Boyama, ağartma, merserizasyon, yıkama	150-180
Dokusuz Yüzeyli Kumaş İmali	Yapıştırma	-
Keçeleştirilmiş Kumaş İşlenmesi	Durulamalar	-
Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi	Pişirme, ipek çekimi, serisin giderme, ağartma, boyama, yıkama, avivaj, şarj	-

Tekstil endüstrisi atıksuları, sodyum hidrosülfid, sodyum klorür, asetik asit, sodyum bikromat ve benzeri gibi boyamada kullanılan kimyasal maddeler ile birlikte sülfür, küp, reaktif, dispers ve diğer boya tiplerinin tüm renk aralıklarını içine alan boyar maddeleri ihtiva etmektedir. Ayrıca, bu tür atıksular ıslatma ve yıkama maddeleri olarak kullanılan noniyonik, aniyonik ve katyonik yüzey aktif materyalleri ihtiva edebilmekte, bunun yanı sıra tekstil mamullerinin terbiyesinde kullanılan çeşitli kimyasal maddeleri de bulundurabilmektedir (Göknil ve diğ., 1984). Tablo 2.2, tekstil atıksularındaki kirletici parametrelerin altkategorizasyonlara göre dağılımını göstermektedir (Göknil ve diğ., 1984).

Tablo 2.2: Kirletici Parametrelerin Altkategorizasyon Bazında Dağılımı

Altkategoriler	Kirletici Parametreler
Yapağı yıkama	BOİ ₅ , TAM, KOİ, Yağ ve gres, pH
Yün Terbiyesi	BOİ ₅ , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Az Su Kullanılan İşlemler	BOİ ₅ , TAM, KOİ, pH
Dokunmuş Kumaş Terbiyesi	BOİ ₅ , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Örgü Kumaş Terbiyesi	BOİ ₅ , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Halı Terbiyesi	BOİ ₅ , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi	BOİ ₅ , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Dokusuz Yüzeyli Kumaş İmali	BOİ ₅ , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH
Keçeleştirilmiş Kumaş İşlenmesi	BOİ ₅ , TAM, KOİ, Fenol, Sülfür, pH
Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi	BOİ ₅ , TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, Sülfür, pH

Altkategorilere göre tekstil atıksu karakterlerini konsantrasyon ve yük bazında Tablo 2.3 göstermektedir (Göknil ve diğ., 1984).

Tablo 2.3'den görüldüğü üzere altkategorilere göre tekstil atıksu karakterleri debi, BOİ₅, KOİ, toplam askıda madde, sülfür, yağ ve gres, fenol, krom ve renk parametreleri cinsinden verilmiştir.

Tablo 2.3: Altkategorilere Göre Atıksu Karakterleri

Altkategoriler	Debi (m ³ /gün)	BOİ ₅		KOİ		TAM		Sülfür	
		(mg/L)	kg/10 ³ kg	(mg/L)	kg/10 ³ kg	(mg/L)	kg/10 ³ kg	(µg/L)	(g/10 ³ kg)
Yapağı yıkama	38-2800	310-6700	3.8-210	100-18000	20-750	120-13000	1.9-240	500	-
Yün terbiyesi	190-16000	66-750	22-140	280-2000	97-440	17-240	9.5-97	1100-6000	-
Az su kullanan işlemler	23-1100	37-2600	0.2-22	120-3000	2.7-26	10-530	0.3-4	1000	-
Dokunmuş kumaş terbiyesi									
a) Basit işletme	57-21000	19-2000	3.8-220	200-5000	13-440	16-2400	0.8-220	25-580	0.6-130
b) Kompleks işletme	42-29000	83-2200	3.6-96	240-5100	10-390	40-870	2-62	100-120	7.8-20
c) Kompleks işletme ve haşıl sökme	34-21000	120-2600	5.9-190	370-2800	48-800	1-1300	0.2-84	20-5600	-
Örgü kumaş terbiyesi									
a) Basit işletme	11-11000	60-1900	4.4-85	340-19000	18-380	21-2200	2.9-42	20-7100	3.1-770
b) Kompleks işletme	110-13000	120-920	8.0-140	540-3200	49-500	18-740	1.3-110	50-1500	8.3-110
c) Çorap ürünleri	4-1500	38-790	1.6-140	450-5000	26-630	9-180	0.3-24	10-8000	2.0-400
Halı terbiyesi	76-6900	190-560	14-41	280-2100	22-140	37-210	1.6-9.3	3-93	0.8-22
Açık elyaf ve iplik terbiyesi	45-9600	43-1600	0.8-110	140-4800	2.5-380	2-4200	0.1-480	1-4400	0.6-170
Dokusuz yüzeyli kumaş imali	53-1900	64-630	3.3-16	200-3900	10-99	59-180	0.2-15	1000	-
Keçeleştirilmiş kumaş işlenmesi	11-1500	55-380	15-310	230-2100	64-380	68-280	16-120	1200	-

Tablo 2.3:(Devam) Altkategorilere Göre Atıksu Karakterleri

Altkategoriler	Yağ ve gres		Fenol		Krom		Renk
	(mg/L)	(kg/10 ³ kg)	(µg/L)	(g/10 ³ kg)	(µg/L)	(g/10 ³ kg)	APHA
Yapağı yıkama	80-5000	1.3-62	-	-	10-220	-	2200
Yün terbiyesi	-	-	90-160	-	190-880	-	1000-2000
Az su kullanan işlemler	80	-	80	-	15-97	-	10
Dokunmuş kumaş terbiyesi							
a) Basit işletme	6-1400	0.6-150	10-600	1.8-51	1-530	0.1-44	20-10000
b) Kompleks işletme	34-160	2.2-14	10-600	0.9-25	19-1200	2.4-49	1300-1500
c) Kompleks işletme ve haşıl sökme	5-100	0.4-15	14-1200	0.9-150	14-12000	0.6-1500	250-40000
Örgü kumaş terbiyesi							
a) Basit işletme	14-460	0.5-46	1-1700	0.1-400	13-600	0.6-85	170-1500
b) Kompleks işletme	6-110	0.4-18	72-230	3.4-37	10-180	1.4-35	37-940
c) Çorap ürünleri	15-280	1.4-28	26-580	1.8-150	10-1200	0.4-270	40-1100
Halı terbiyesi	3-93	0.2-9.4	1-1100	0.1-59	4-300	0.2-12	65-1900
Açık elyaf ve iplik terbiyesi	1-180	0.1-22	3-620	0.5-83	4-1600	0.8-360	57-3000
Dokusuz yüzeyli kumaş imali	-	-	45	-	4-10	0.4-16	35-140
Keçeleştirilmiş kumaş işlenmesi	-	2.4-130	-	16-500	-	-	190

2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler, Özellikleri ve Uygulama Şekilleri

2.3.1. Boyarmaddeler hakkında genel bilgi

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir (Arıcı, 2000).

Bütün renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içermektedir. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyar madde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino ($-NH_2$), yer değiştiren amino ($NHR, -NR_2$), hidroksil ($-OH$), metoksil (OCH_3), sülfonik (SO_3H) ve karboksil ($COOH$) gruplarının da bulunması gerekmektedir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı afiniteye sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlamaktadır. Kromofor grupları; nitro ($R.NO_2$), nitrozo (N_2O), azo ($-N=N-$), karbonil ($C=O$), etilenik çifte bağ ($-C=C-$), tiyokarbonil ($-C=S-$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşmaktadır (Arıcı, 2000).

2.3.2. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler genel olarak kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve çözünürlüklerine göre sınıflandırılmaktadır.

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre;

- Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- Trifenilmetan boyarmaddeler
- Fitaleyn ve ksanten boyarmaddeler
- Azo boyarmaddeler
- Antrakinin boyarmaddeler
- İndigo boyarmaddeler
- Ftalosiyenin boyarmaddeler

olarak sınıflandırılmaktadır (Ölmez, 1999).

Boyarmaddelerin; monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenol, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol

olmak üzere de türleri vardır (Özcan ve Ulusoy, 1984). Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı dikkate alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas alınmaktadır (Özgürses, 2003).

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre;

- Direkt boyarmaddeler
- Küpe boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri
- Azoik (Naftol AS) boyarmaddeler
- Ingrain boyarmaddeler
- Oksidasyon Boyarmaddeleri
- Asit boyarmaddeler
- Bazik boyarmaddeler
- Mordan boyarmaddeler
- Krom boyarmaddeler
- Metal-kompleks boyarmaddeler
- Dispers boyarmaddeler
- Pigment boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler

olarak sınıflandırılmaktadır. Aşağıda her bir sınıf hakkında bilgi verilmiştir.

Direkt Boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler genellikle, sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Bu boyarmaddelerde renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklinde olduğundan $[B.M.SO_3]^-Na^+$ genel formülüyle gösterilebilmektedirler. Pek çoğu kimyasal yapı bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girmektedir. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilmektedirler. Bunlara substantif boyarmaddeler de denmektedir. Direkt boyarmaddeler protein elyafı da boyayabilmekle birlikte özel durumlar dışında bu amaçla kullanılmamaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Küpe Boyarmaddeleri

Bunlar suda çözünmeyen buna karşın sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid (ditiyonit) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuko bileşiklerine dönüşen boyarmaddelerdir. Selülozun leuko bileşiklerine karşı afinitesi vardır. Leuko bileşiği

elyaf tarafından adsorplandıktan sonra hemen yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülmektedir. Bu sınıfın haslıkları son derece iyi olmakla birlikte maliyetleri yüksektir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Kükürt Boyarmaddeleri

Bu grubun üyeleri kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Renkleri parlak olmamakla beraber yaş haslıkları çok yüksek ve fiyatları çok düşüktür (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Azoik (Naftol AS) Boyarmaddeler

Azoik boyarmaddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Bunlar suda çözünen naftol bileşeninin fularlanmasından (kumaşın açık durumda önce boya banyosundan, sonra sıkma silindirlerinden geçirilmesinden) sonra, diazolandırılmış bir bazla işlem sonucu elyaf içinde oluşturulmaktadırlar. Selülozik elyafın uygun fiyatla parlak ve has renklere boyanmasını sağlamaktadırlar (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Ingrain Boyarmaddeleri

Selülozik elyafın boyanmasına yarayan ftalosiyenin boyarmaddeleridir. Bu boyarmaddeler ftalodinitril türevleriyle bakır, nikel gibi bazı metal tuzlarının elyaf içlerinde birleştirilmesiyle meydana geldiklerinden haslıkları çok yüksektir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Oksidasyon Boyarmaddeleri

Oksidasyon boyarmaddeleri grubuna anilinyum hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı girmektedir. Selülozik elyafın boyanmasına yarayan bu boyarmaddenin haslığı çok yüksektir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Asit Boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklinde bulunmaktadır. Yün, ipek, naylon gibi elyaflara ve asit veya nötr banyolardan modifiye edilen akrilik elyafa uygulanabilmektedir. Bunların, genellikle, selülozik elyafa karşı afinitesi yoktur. Elyafa tutunması, boyanın yapısındaki anyonik gruplar ile elyafın yapısındaki kationik gruplar arasındaki tuz formasyonu ile açıklanmaktadır. Söz konusu boyarmaddelerin kullanımı ile çoğunluğu parlak olan oldukça fazla miktarda renk

tonları elde edilmektedir. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar (Özcan ve Ulusoy, 1984; Ölmez, 1999).

Bazik Boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler, genellikle, organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunmaktadır. Söz konusu boyarmaddelerin renkli kısmı kation halinde olup $[B.M. NH_3]^+ Cl^-$ genel formülüyle gösterilebilmektedir. Bu nedenle bunlar katyonik boyarmaddeler olarak da isimlendirilmektedir. Önceki yıllarda yün ve pamuk boyarmaddesi olarak kullanılan bu boyarmaddeler, günümüzde poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmışlardır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Mordan Boyarmaddeleri

Bu grup doğal ve sentetik birçok boyarmaddeyi içermektedir. Sentetik olanlar, genellikle, antrasenden türetilmektedir. Tekstil ürününe karşı direkt afiniteye sahip olmayıp; selülozik ve protein elyafı bir metal tuzuyla mordanlandıktan sonra boyayabilmektedirler (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Krom Boyarmaddeleri

Asit mordan boyarmaddeleri olarak da adlandırılan bu grup, yün ve poliamid elyaf boyanmasında kullanılmaktadır. Bunlar önce bir asit boyarmaddesi gibi elyaf üzerine çektirilmekte ve daha sonra kromlama yapılarak boyama tamamlanmaktadır. Böylece yaş haslıkları çok yüksek boyamalar elde edilebilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Metal-kompleks Boyarmaddeler

Metal kompleksleri şeklinde üretilen ve yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf için kullanılan boyarmaddelerdir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler hidrofob özelliğe sahip primer, sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Pigment Boyarmaddeler

Boyarmaddelerin özel bir grubu olan pigment boyarmaddelerinin tekstil elyafa karşı afinitesi bulunmamaktadır. Bu nedenle söz konusu boyarmaddeler reçine gibi

bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa fiske edilmektedir. Üstünlükleri, elyafın kimyasal bileşimine ve yapısına bakılmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleri olarak gösterilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddelerin, selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluşturdıklarından, yaş haslıkları çok yüksektir. Birçok durumda soğuk çözeltide boyayabildiklerinden ısıdan tasarruf sağlamaktadırlar. Kontinü (sürekli) boyama metotları için uygun olan boyarmaddelerdir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Boyarmaddeler çözünürlük özelliklerine göre;

a) Suda çözünen boyarmaddeler (anyonik, katyonik ve zwitter iyon karakterli boyarmaddeler)

b) Suda çözünmeyen boyarmaddeler (organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler, polikondensasyon boyarmaddeleri, elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentler)

olarak sınıflandırılmaktadır. Her bir sınıf aşağıda özetlenmiştir.

Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Sentez esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Ancak boyarmadde sentezinde tercih edilen yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre aşağıda tanıtılan üç sınıfa ayrılmaktadır (Uygun, 2003).

Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler : Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$) içermektedir (Uygun, 2003).

Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler : Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılmaktadır (Uygun, 2003).

Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler : Bu tip boyarmaddelerin moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunmakta ve bir iç tuz oluşturmaktadır. Bunlar boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranmaktadır (Uygun, 2003).

Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Suda çözünmeyen boyarmaddeler suda çok ince süspansiyonlar halinde dağıtılmaktadır. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girmektedir (Uygun, 2003).

Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler : Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünmektedir. Solvent boyarmaddeleri olarak da isimlendirilen bu boyarmaddeler spray veya lak halinde uygulanabilmektedir. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır (Uygun, 2003).

Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler : Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanmakta ve daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedir. Küpe ve kükürt boyarmaddelerinin uygulanması bu prensibe dayanmaktadır (Uygun, 2003).

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 oluşturmaktadır (Uygun, 2003).

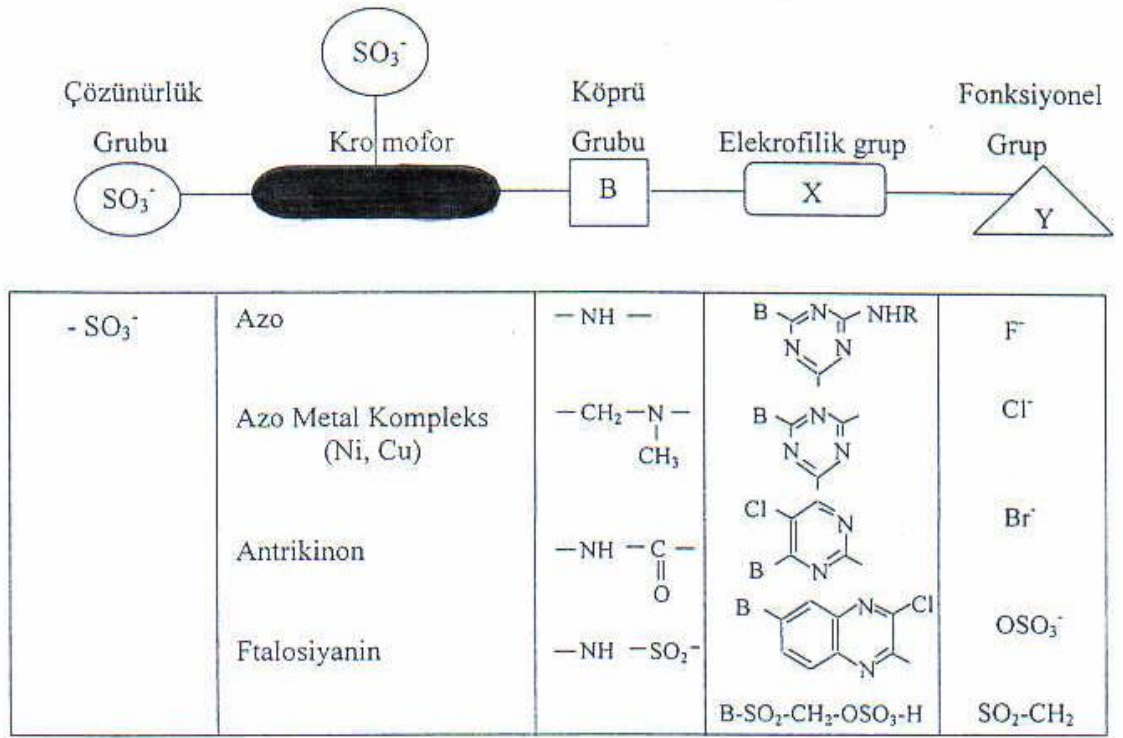
Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler : Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyeninler bu gruba dahildir (Uygun, 2003).

Pigmentler : Boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadır (Uygun, 2003).

2.3.3. Reaktif boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler ilk olarak 1950’li yıllarda keşfedilmesine karşın, geniş şekilde tüketimi 1970’lerden sonra başlamıştır (Özgürses, 2003). Reaktif boyalar uygun koşullar altında, selülozdaki hidroksil grupları, yündeki amino, hidroksil grupları veya poliaminlerdeki amino grupları gibi kumaştaki aktif kısımlar ile kovalent bağ yapabilme özelliğine sahip fonksiyonel gruplar bulunduran boyarmaddelerdir. Reaktif boyalardaki fonksiyonel gruplar ve bu yapılar arasındaki bağ oluşumu yaş haslıklarının yüksek olması sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik, parlak nüanslar, çok düzgün boyama sağlamak ve yıkama ve ışığa mükemmel haslıkları bu boyarmaddelerin avantajları olarak sıralanabilmektedir. Reaktif boyarmaddelerde basit ve hızlı uygulama teknikleri ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Uygun koşullarda depolandıklarında hemen hemen sınırsız depolama ömrüne sahip olup; 5-10 yıl süre ile özelliklerini kaybetmeden kullanılabilmektedirler. Reaktif boyarmaddeler pamuk, rayon, viskon, keten ve yün üzerine parlak koyu nüanslarda geniş bir renk spektrumuna sahiptir. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber naylon, ipek ve asetatlarda da kullanılabilir. Diğer taraftan klor haslıklarının ve çözeltilere haslıklarının iyi olmaması dezavantajları olarak sıralanabilmektedir. Bazik işlemlerde, özellikle sıcaklık da yüksek ise, liflere kovalent olarak bağlanan boyarmaddenin bir kısmı koparak lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyarmadde şekline dönüşmektedir. Reaktif boyamada istenmeyen yan reaksiyon, boyarmaddenin % 15-40’a kadar hidroliz olmasıdır (Ölmez, 1999).

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı şematik olarak Şekil 2.1’de gösterilmektedir:



Şekil 2.1 : Reaktif Boyarmaddelerin Genel Yapısı (Vigo, 1994)

Reaktif boyarmaddelerin temel özellikleri aşağıda anlatılmıştır.

Çözünürlük Grubu : Protein elyafı ve selülozu boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1–4 adet sülfonik asit grubu bulunmaktadır. Bu sülfonik asit grubu moleküle çözünürlük sağlamaktadır (Ölmez, 1999).

Kromofor Grubu : Reaktif boyaya rengini veren kromofor grubu azo, azo metal kompleks, antrikinin veya ftalosiyenin yapısında olabilmektedir. Ancak genelleme yapıldığında, sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo ve diazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert boyarmaddeler azo metal kompleks, parlak ve açık mavi boyarmaddeler ise antrikinin ve ftalosiyenin renk verici gruplarını taşıdığı söylenebilmektedir (Ölmez, 1999).

Köprü Grubu : Reaktif grup ile moleküldeki kromofor grubunu birbirine bağlayan – NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplardır. Köprü grubu sadece boyanın aktivitesini, kuvvetini ve nüansını etkilemekle kalmamakta aynı zamanda boya-elyaf bağlarının reaktivitesini ve stabilitesini de önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle sülfür ve oksijen köprü gruplarının kolay hidrolize olabilmeleri, alifatik ve aromatik halkalı köprü gruplarının boyanın sudaki çözünürlüğünü azaltma eğilimleri sebebiyle

kullanımları istenmemektedir. Amino ve alkilamino gruplarının sentezinin kolay olması, hidrolize karşı stabiliteleri ve çözünürlüğe minimum girişimlerinin olması, genellikle, heterosiklik reaktif boyalarda köprü grubu olarak kullanılmalarına sebep olmaktadır. Köprü grubunun önemli bir özelliği de boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasının önlenmesidir (Ölmez, 1999).

Reaktif Grup : Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verecek olan fonksiyonel gruplar, selüloz için hidroksil, yün ve ipek için ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol, poliamidler için de amino ve karboksil gruplarıdır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterde olup; bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılmaktadırlar. Boyamanın yapıldığı ortamda su da mevcut olduğundan sudaki hidroksil iyonları da reaktif grup ile reaksiyon verebilmekte diğer bir ifade ile boyarmaddenin hidrolizi söz konusu olabilmektedir. Hidroliz olmuş boyarmadde elyaf ile reaksiyona girmemektedir. Elyaf-boyarmadde bağlanma reaksiyonu ile su-boyarmadde hidroliz reaksiyonu rakip olduğundan şartlar bağlanma reaksiyonu yararına olacak şekilde hazırlanmalıdır. İkinci olarak reaktif boyarmaddelerle boyamanın etkinliği elyaf-boyarmadde arasındaki kovalent bağın stabilitesine de bağlıdır. Bu bağın yıkama ve apre işlemlerinde hidrolize karşı dayanıklı olması önem taşımaktadır (Ölmez, 1999).

Selüloz liflerinin boyanmasında kullanılan en önemli boyarmadde sınıfı olan reaktif boyarmaddeler, parlak renge sahip olup, koyu tonlarda boyanabilmektedir. Fakat nötral tuz gerekliliği, boyarmadde artığının fazla olması, optimum boyama koşullarının değişmesi, yıkama işleminde fazla su ve enerji tüketimi gibi olumsuzlukları da mevcuttur (Arıcı, 2000).

En yaygın olarak kullanılan reaktif boyarmaddeler reaktif gruplarının azalan aktivitesine göre;

- Diklorotriazin
- Diflorkloropirimidin
- Vinilsülfon
- Monoklorotriazin
- Kloropirimidin

olarak sıralanmaktadır (Ölmez, 1999).

Reaktif boyaların kullanımı ile ilgili en temel çevre problemi boyama prosesinde meydana gelen kayıplarından kaynaklanmaktadır. Fiksasyon dereceleri % 60-90 civarındadır. Sonuç olarak fiske olmamış önemli bir miktar boya atıksuya geçmektedir. Tekstil atıksuyu yüksek KOİ'ye sahip, biyolojik parçalanabilirliği düşük, tuz içeriği yüksek olarak karakterize edilmektedir. Ayrıca renk nedeniyle estetik açıdan önemli bir kirlilik kaynağıdır (Alinsafi ve diğ., 2005). Tablo 2.4'de farklı boya/elyaf kombinasyonları için fiksasyon dereceleri verilmiştir (Copper, 1995).

Tablo 2.4: Farklı Boya/Elyaf Kombinasyonları İçin Fiksasyon Dereceleri

Boya Sınıfı	Elyaf	Fiksasyon derecesi (%)	Fiske olmama (%)
Asit	Yün	80-95	5-20
Bazik	Akrilik	95-100	0-5
Direkt	Selüloz	70-95	5-30
Dispers	Polyester	90-100	0-10
Metal-kompleks	Yün	90-98	2-10
Reaktif	Selüloz	50-90	10-50
Kükürt	Selüloz	60-90	10-40
Vat	Selüloz	80-95	5-20

2.3.3.1. Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı

Reaktif gruplar, reaksiyon mekanizmalarına göre iki gruba ayrılmaktadır.

I. Grup : Oynak halojen atomu içeren heterosiklik halka sistemleri, nükleofilik bimoleküler substitüsyon (SN₂) mekanizmasına göre reaksiyon vermektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984). Bu mekanizmada, boyanın kolay değişebilen halojen atomu elyafın iyonik nükleofilik grubu ile yer değiştirmektedir (Ciba Geigy). Bu gruba dahil olan boyarmaddeler

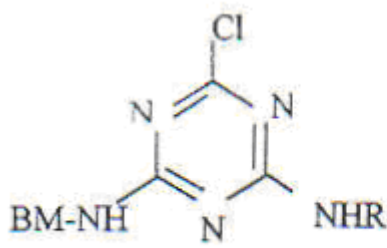
- Di ve monoklorotriazinil grubu içerenler
- 2, 4, 5-Trihalojen pirimidinil grubu içerenler
- 2, 3-Dikloro kinoksalin -6-karbonil grubu içerenler
- 2-Kloro-benziazolil grubu içerenler
- 1, 4-Dikloro ftalazin-6-karbonil grubu içerenler
- 4, 5-Dikloro-6-piridazonil grubu içerenler

olarak sıralanabilmektedir.

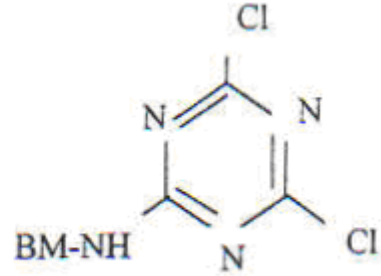
Di ve monoklorotriazinil grubu içeren boyarmaddeler;

- Diklorotriazinil boyarmaddeleri
- Monoklorotriazinil boyarmaddeleri

olarak iki sınıfa ayrılmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).



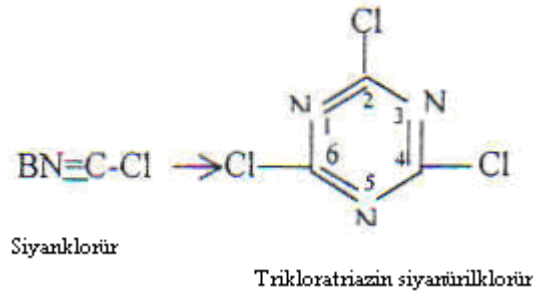
Diklorotriazinilaminoboyarmaddeleri



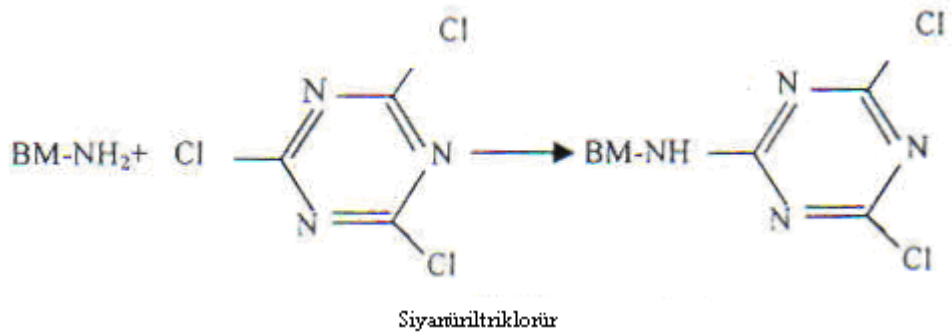
Monoklorotriazinilamino boyarmaddeleri

Şekil 2.2 : Di ve Monoklorotriazinil Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

Di ve monoklorotriazinil grubu içeren reaktif boyarmaddeler siyaniklorürün trimerleşmesi ile meydana gelen siyanüiltriklorürün (triklorotriazin'in) amino grubu içeren bir boyarmadde ile birleşmesi ile elde edilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

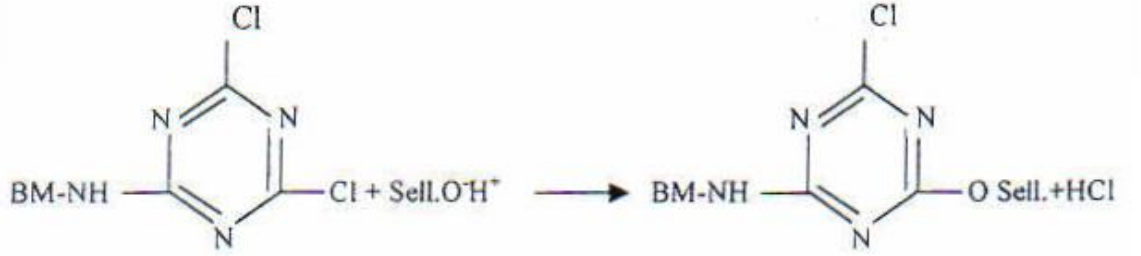


Şekil 2.3 : Triklorotriazin Siyanüiltriklorürün Kimyasal Yapısı



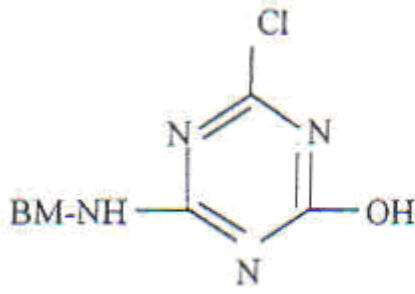
Şekil 2.4 : Siyanüiltriklorürün Kimyasal Yapısı

Halkadaki azot atomlarının elektron çekmeleri nedeniyle siyanuriltriklorürdeki klor atomları labileştirilmekte diğer bir ifade ile 2, 4, 6 numaralı karbon atomları pozitifleştiğinden klor atomlarının elektron çiftleriyle birlikte ayrılması kolaylaşmaktadır. Siyanuriltriklorür, amino grubu içeren bir boyarmadde ile birleştiğinde, reaksiyon yeteneği çok yüksek olan diklorotriazinil grubu boyarmadde molekülüne substitute edilmiş olmaktadır. Böylece triazinil halkasında kalan iki klor atomundan biri çok reaktif olduğundan soğukta bile selüloz molekülü ile reaksiyon vererek ester bağı oluşturmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

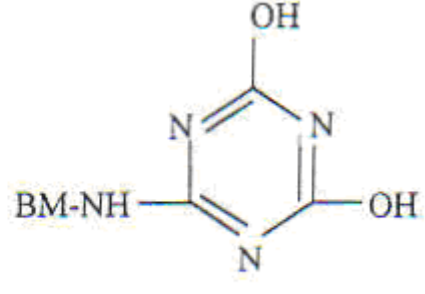


Şekil 2.5 : Ester Bağı Oluşumu

Serbest kalan az miktardaki asit, boya banyosundaki alkali tarafından nötralleştirilmektedir. Diğer klor atomunun reaksiyonu çok daha zor olup; ancak sıcakta ve alkali koşullarda reaksiyon verebilmektedir. Aynı reaksiyon alkali koşullarda selüloz molekülü yerine su molekülü ile de meydana gelebilmekte diğer bir ifade ile boyarmadde alkali ortamda hidroliz olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda hidroliz reaksiyonunun hızı, selüloz ile olan reaksiyonun hızından çok daha yavaş olduğu için boyarmaddenin büyük bir kısmı elyafa bağlanmakta geri kalan kısmı ise hidroliz olarak mono ve dihidroksi türevlerini meydana getirmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).



Monokloro, monohidroksi Triazinilaminoboyarmaddesi



Dihidroksitriazinilamino boyarmaddesi

Şekil 2.6 : Hidroliz Sonucu Oluşan Mono ve Dihidroksi Türevleri

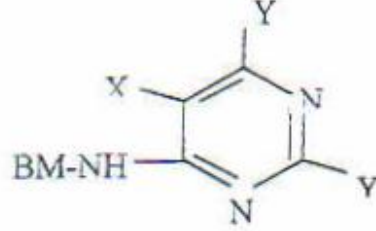
Hidroliz nedeniyle reaktif boyarmadde çözeltilerinin, renk şiddetinde önemli bir kayıp olmaksızın uzun süre depolanmaları mümkün olmamaktadır. Sıcaklığın yükselmesiyle hidroliz olan miktar fazla olduğundan boyarmaddenin çözünmesinde ve elyafa uygulanması esnasında sıcaklık 40°C'nin üzerine çıkmamalıdır. Ayrıca boyama koşulları, daha uzun floteyi ve flotenin sirkülasyonunu gerektirdiğinde hidroliz sorunu da artmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Hidroksi türevleri, selüloz ile reaksiyon vermemekle beraber, substantive karakterde olduklarından, elyaf tarafından çekilerek elyafa kovalent bağ ile bağlanmadıklarından yıkama ve sürtünme haslığı çok düşük bir boyama vermektedir. Bu nedenle boyama işleminden sonra sabun ve soda ile kaynatılarak bu ürünlerin uzaklaştırılması gerekmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Diklorotriazinil grubu içeren boyarmadde molekülü alifatik veya aromatik bir amin veya fenol içeren alkoksitle reaksiyona sokularak klor atomlarından biri daha uzaklaştırılacak olursa, tekabül eden diklorotriazinil boyarmaddesinden daha stabil, monoklorotriazinil boyarmaddeleri meydana gelmektedir. Bu tip boyarmaddelerin selüloz ile reaksiyon vermeleri için daha yüksek sıcaklık ve daha fazla alkali gerekmektedir. Stabiliteleri yüksek olduğundan sulu çözeltilerde daha az hidroliz olacağından boyarmadde kaybı oldukça önlenmektedir. Monoklorotriazinil boyarmaddelerinin yalnız boyamada değil, baskı patında da stabilitelerinin yüksek olması nedeniyle tekstil baskısında da önemleri büyüktür. Örneğin Procion SP boyarmaddeleri selülozik materyale baskıda kullanılan, birden fazla monoklorotriazinil grubu içeren boyarmaddelerdir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

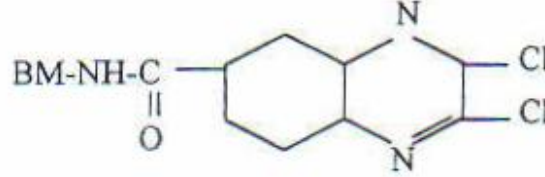
Procion boyarmaddeleri moleküllerindeki sülfonik asit grupları nedeniyle suda kolay çözünmektedir. Bu tip boyarmaddeler nötral çözeltilerde selüloza karşı düşük afiniteli

boyarmaddeler kadar substantiviteye sahip olup; elektrolit mevcudiyetinde daha iyi çekilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984). 2, 4, 5 – trihalojen primidinil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir (Özcan ve Ulusoy, 1984).



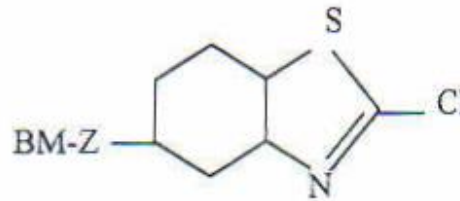
Şekil 2.7 : Trihalojen Primidinil Grubu İçeren Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

2 ,3-Dikloro kinoksalin–6–karbonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı Şekil 2.8’de gösterilmiştir (Özcan ve Ulusoy, 1984)



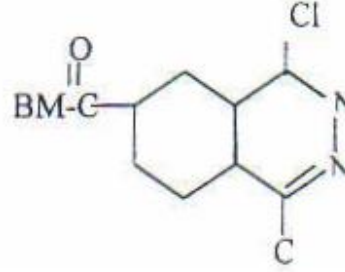
Şekil 2.8 : Dikloro kinoksalin karbonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı

2–Kloro–bentiazolil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı Şekil 2.9’da gösterilmiştir (Özcan ve Ulusoy, 1984).



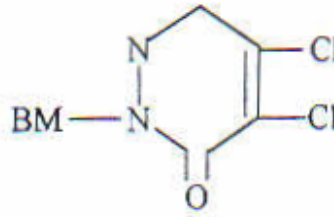
Şekil 2.9 : Kloro Bentiazolil Grubu İçeren Boyarmaddelerin Kimyasal Yapısı

1, 4-Dikloro ftalazin-6-karbonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Özcan ve Ulusoy, 1984).



Şekil 2.10 : Kloro ftalazin karbonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı

4, 5-Dikloro-6-pridazonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı Şekil 2.11'de gösterilmiştir (Özcan ve Ulusoy, 1984).



Şekil 2.11 : Kloro pridazonil grubu içeren boyarmaddelerin kimyasal yapısı

II. Grup : Bu grup boyarmaddeler nükleofilik adisyon mekanizması ile eter bağı oluşturmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984). Bu mekanizmada ise bir proton ve elyafın iyonik grubu boyanın aktif (reaktif) grubuna eklenmektedir (Ciba Geigy). Bazılarında boyama esnasında, adisyondan önce meydana gelen bir eliminasyon reaksiyonu sonucu reaktif grup giderek serbest kalmakta bu da adsorpsiyon hızını azaltarak boyamanın daha düzgün olmasını sağlamaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

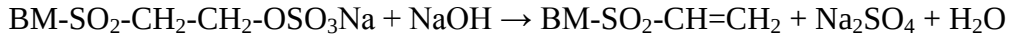
Bu tip boyarmaddeler, vinil sülfonil, vinil sülfonamid, akrilamid boyarmaddeleri ve kloro-asetil boyarmaddeleri olmak üzere dört grupta ele alınmaktadır.

Bunlardan vinil sülfonil boyarmaddeleri, Hoechst AG firması 1949 yılında β -sülfato etil sülfonil ve β -kloroetil sülfonil reaktif grupları içeren boyarmaddelerin sentezinin patentini alarak Remazol adı altında piyasaya çıkarmıştır. Bu boyarmaddeler boyama

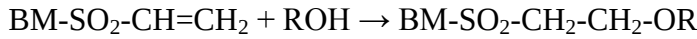
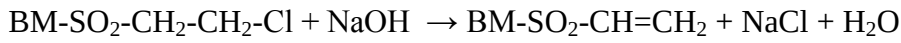
ortamında alkali ile temas ettiklerinde eliminasyon reaksiyonu sonucu, vinil sülfonil grubu meydana gelmektedir. Bu grup su, alkol ve selülozdaki hidroksil grupları ile katılma reaksiyonu vermektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Vinil sülfonil boyarmaddeleri kendi içlerinde β -Sülfato-etil sülfonil grubu içerenler ve β -kloroetil sülfonil grubu içerenler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

β -Sülfato-etil sülfonil grubu içerenler :



β -Kloroetil sülfonil grubu içerenler :



ROH molekülünde:

R: H ise su (boyarmaddenin hidrolizi),

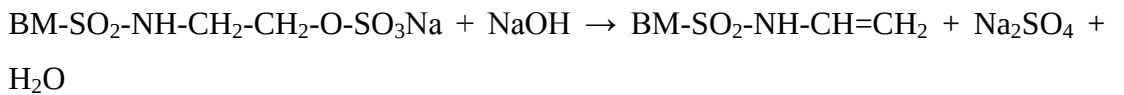
R: Alkil ise alkol,

R: Selüloz artığı ise selüloz (boyama) söz konusudur.

Bazı boyarmaddelerin moleküllerinde serbest vinil sülfonil grubu bulunmakta ve bu boyarmaddelerin reaktivitesi di ve monoklorotriazinil boyarmaddelerinin arasında olmaktadır.

Vinilsülfonamid boyarmaddelerin boyama ortamında sodyum hidroksitin etkisiyle sodyum sülfat ayrılarak vinilsülfonamid grubu meydana gelmektedir. β -Sülfato-etilsülfonilamido grubu içeren boyarmaddeler vinilsülfonamid boyarmaddelere örnek olarak verilebilmektedir.

β -Sülfato-etilsülfonilamido grubu içerenler:



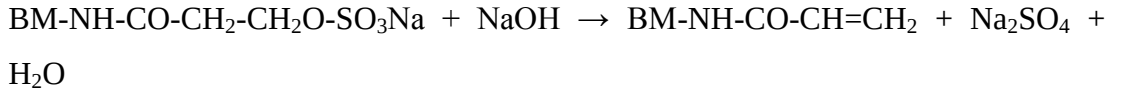
Akrilamid boyarmaddeleri ise moleküllerinde doğrudan doğruya akrilamid grubunu içerenler, boyama esnasında eliminasyon reaksiyonu sonucu akrilamid grubu veren boyarmaddeler, α -bromo akrilamido grubu içerenler ve α -kloro akrilamido grubu içerenler olmak üzere dört grupta toplanabilmektedir.

- Moleküllerinde doğrudan doğruya akrilamid grubunu içerenler; akrilamid grubunun asit boyarmaddesine değil, 1:2'lik krom veya kobalt kompleksine bağlı olması bakımından diğer reaktif boyarmaddelerden ayrılmaktadır.

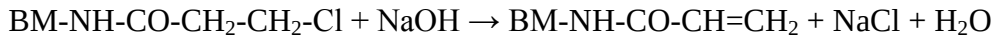


- Boyama esnasında eliminasyon reaksiyonu sonucu akrilamid grubu veren boyarmaddelere örnek olarak β -Sülfato propionamido grubu içerenler ve β -Kloro propionamido grubu içerenler verilebilmektedir.

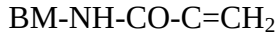
β -Sülfato propionamido grubu içerenler:



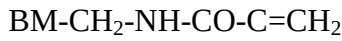
β -Kloro propionamido grubu içerenler:



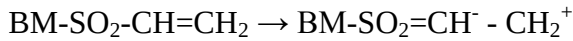
- α -Bromo akrilamido grubu içerenler



- α -Kloro akrilamido grubu içerenler



Sülfon, sülfonamid ve karbonil gruplarının elektron çekme özellikleri dolayısıyla karbenyum katyonunun oluşumu ve selüloz anyonu ile reaksiyonu kolaylaşmaktadır.



Kloro-asetil boyarmaddeleri ile boyama sonucu boyarmadde ile selüloz veya yün molekülleri arasında eter bağları meydana gelmektedir.



Boyama sonucu boyarmadde ile selüloz veya yün molekülleri arasında eter bağları meydana gelmektedir.

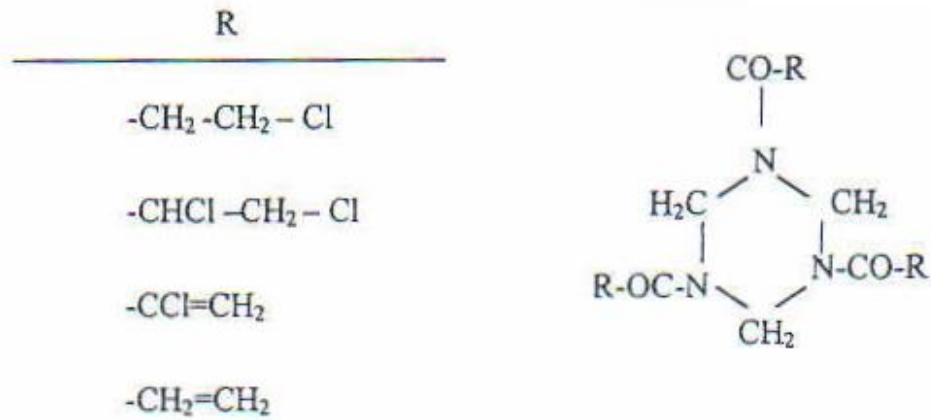
Çeşitli reaktif grupların selüloz ile rölatif reaktiviteleri aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir:

Diklorotriazin>diklorokinoksalin>vinilsülfon>monoklorotriazin>kloroprimidin>akrilamid

Yün ile reaktivite sırası da bu şekildedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

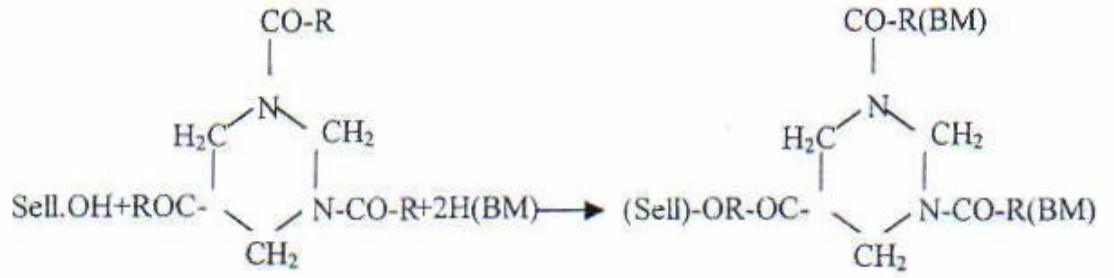
III. Grup : Bu tip boyarmaddeler elyaf ile asidik ortamda reaksiyon veren boyarmaddelerdir. Yalnız termofiks metoduna göre boyamaları uygundur (Özcan ve Ulusoy, 1984).

IV. Grup : Polifonksiyonel fiksaj komponenti içerenler bu gruba girmektedir. Selülozun hidroksi grupları ile reaksiyona giren bütün reaktif boyarmaddeler, boya banyosundaki alkaliden oluşan hidroksil iyonları ile az veya çok hidroliz olmaktadır.



Şekil 2.12 : Fiksaj Komponentine Örnek (Özcan ve Ulusoy, 1984)

R substituenleri bir taraftan boyarmadde molekülü, diğer taraftan selüloz molekülü ile reaksiyon vererek boyarmaddenin elyafa bağlanmasını sağlamaktadır (Şekil 2.13)(Özcan ve Ulusoy, 1984).



Şekil 2.13 : Boyarmaddenin Selülozla Reaksiyon Vererek Elyafa Bağlanması

2.3.3.2. Reaktif boyarmaddelerin reaktivitesi

Reaktif boyarmaddelerin sülfonik asit gruplarına, kromofor gruplarına, fonksiyonel gruba (halojen, sülfat veya metansülfat) ve elektrofilik yapıya bağlı köprü gruplarına sahip olduklarından su içerisinde çözünürlükleri artmaktadır. Elektrofilik yapılar genellikle heterosiklik halka biçiminde olup; bir veya daha fazla fonksiyonel grup olarak halojenleri içermektedir. Heterosiklik gruplar triazinler, primidinler ve benzotiazolinler şeklindedir (Vigo, 1994). Reaktif boyarmaddelerin reaktivitesini etkileyen faktörler;

- Heterosiklik halkanın yapısı
- Fonksiyonel grubun özellikleri
- Heterosiklik halkaya sahip diğer sübstitüentlerin özellikleri

olarak verilmektedir (Arıcı, 2000).

Heterosiklik halkada azot atomu sayısı arttıkça, reaktif boyarmaddelerin reaktivitesi artmaktadır. Triazin halkasına sahip grupların reaktivitesi primidin halkasına sahip gruplarından fazladır. Yer değiştirme reaksiyonlarında yer değiştiren bileşenin elektron ilgisi arttıkça reaktivite de artmaktadır. Örneğin klor yerine flor yada metil sülfon içeren heterosiklik grupların reaktivitesi daha fazladır (Arıcı, 2000). Reaktif boyarmaddeler reaktivitelerine göre;

- Az reaktiviteye sahip, soğukta boyanan boyarmaddeler : Az reaktiviteye sahip, soğukta boyanan boyarmaddelerin avantajları hidroliz tehlikesinin az olması ve selüloza daha iyi nüfuz etmeleri olarak verilmektedir.
- Orta derecede reaktiviteye sahip, ılıkta boyanan boyarmaddeler.

- Yüksek reaktifliğe sahip, soğukta boyanan boyarmaddeler : Yüksek reaktifliğe sahip, soğukta boyanan boyarmaddelerin avantajları ise daha hızlı boyama yapmak, daha az kimyasal madde tüketimi, daha az enerji tüketimi, yüksek boyarmadde verimi ve tekrarlanabilme olanağının mümkün olmasıdır (Ölmez, 1999).

2.3.3.3. Reaktif boyarmaddelerle boyama mekanizması

Reaktif boyalarla boyama mekanizması üç fazdan meydana gelmektedir. Söz konusu her bir faz aşağıda açıklanmıştır.

I. Faz : Tamamen tersinir olan bu fazda, reaktif boyanın öncelikle elyaf yüzeyine adsorbsiyonu gerçekleşmekte daha sonra elyafın içine difüzyonu meydana gelmektedir. Dolayısıyla boya molekülleri elyaf ve boya banyosu arasında dengededir. Banyonun bileşiminde elektrolit miktarı, pH veya sıcaklık gibi herhangi bir değişim boyanın davranışında anlık bir etkiye neden olmaktadır. Reaktif boyanın adsorpsiyon/difüzyon fazı bütün boyama metotlarında yer almakla birlikte söz konusu metoda göre değişiklik göstermektedir (Ciba Geigy).

II. Faz : Fiksasyon fazı olarak isimlendirilen bu faz genel olarak boyanın elyaf ile reaksiyonunun gerçekleştiği adımdır. Bu aşamada eğer koşullar uygunsa (yüksek sıcaklık ve/veya yüksek pH), reaktif boya elyaftaki reaktif grup ile (hidroksil grupları) reaksiyona girmektedir. Söz konusu bu reaksiyon kuvvetli kovalent bağın oluşumu şeklinde meydana gelmektedir (Ciba Geigy). Fiksasyon fazı, boyanın elyaf ile reaksiyonundan hemen sonra sona ermektedir. Görülür reaksiyon, genellikle, 40°C ve üstü gibi oldukça yüksek sıcaklıklarda ve 10 ve üstü gibi yine oldukça yüksek pH'larda başlamaktadır (Ciba Geigy). Elyaf ile boya arasındaki bu temel reaksiyonun yanında, reaksiyon hızını etkileyen bazı yan reaksiyonlarda oluşabilmektedir. Bu reaksiyonlar aşağıda anlatılmıştır:

- Reaktif boya hidroliz ile inaktif hale gelmektedir. Hidroliz; boyanın, elyaftaki hidroksil gruplar yerine su molekülleri ile reaksiyon vermesidir. Bu reaksiyon hem boya banyosunda hem de II. Faz sırasında elyafın içinde gerçekleşebilmektedir (Ciba Geigy).
- Elyaf ve boya arasında oluşan kovalent bağ alkali ortamda hidroliz ile kırılabilir. Bunun sonucunda boya molekülü inaktif olmakta ve elyafa

sadece zayıf bir fiziko-kimyasal bağ ile bağlanabilir yapıya dönüşmektedir.

Bu oluşum da hız özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Ciba Geigy).

Reaktif boya ile elyaf arasındaki reaksiyon,

$$-\frac{dD}{dt} = K_F \cdot [F] \cdot [SEL - O^-] \quad (2.1)$$

olarak ifade edilen 2. dereceden temel bir reaksiyondur. Bu da reaksiyon kinetiklerinin hem reaktif boya konsantrasyonuna hem de elyaftaki aktif bölge (reaktif grup) konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.

Burada;

K_F : fiksasyon hız sabiti (reaktivite),

$[F]$: reaktif boya moleküllerinin konsantrasyonu,

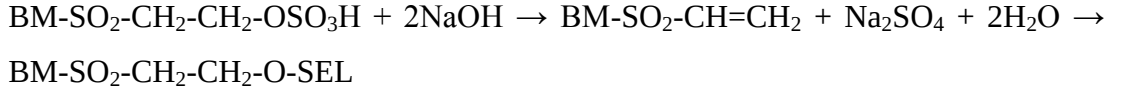
$[SEL - O^-]$: elyaftaki aktif ve içine girilebilir bölgelerin konsantrasyonu olarak verilmektedir (Ciba Geigy).

III. Faz : Boyama uygulamasında son faz olan III. Faz, elyaf üzerindeki kalıntı boyayı atmak amacıyla gerçekleştirilen yıkama ve durulama işlemlerini kapsamaktadır (Ciba Geigy).

2.3.3.4. Reaktif boyarmaddelerle boyama uygulamaları

Yapılarında suda çözünmeyi sağlayan grup bulunduran reaktif boyarmaddeler suda çözündüklerinden söz konusu boyarmaddelerin kullanıldığı boyama işlemi direkt olarak boyarmadde çözeltisi ile yapılmaktadır. Reaktif boyarmaddeler ile boyama uygulaması hem selülozun bazik ortamda reaksiyona girme isteğinin fazla olması, hem de reaktif grup olarak klor bazlı heterosiklik halkalar içeren boyarmaddelerin liflerle reaksiyonu sırasında, açığa çıkan hidroklorik asidi nötralleştirmek ve liflere zarar vermesini engellemek amacıyla bazik ortamda gerçekleştirilmektedir (Ölmez, 1999). Reaktif boyarmaddelerin lif ile reaksiyona girme koşulları ve mekanizması, boyarmaddedeki grupların reaktivlik derecesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. β -sülfatoetilsülfon (vinilsülfon) esaslı Remazol boyarmaddeleri dışında tüm reaktif boyarmaddeler, reaktif grup olarak heterosiklik halkalı bileşikler içermektedir. Boyarmadde ile lif arasındaki kovalent bağ, bunlardaki halkaya bağlı fonksiyonel grubun lif makromolekülündeki fonksiyonel gruplar (-OH, -NH₂, -SH)

ile yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır (Ölmez, 1999). Bu bağ oluşumunun selüloz boyama için basit olarak gösterimi;



olarak verilmektedir (Ölmez, 1999). Burada BM ile boyarmadde, SEL ile de selüloz gösterilmektedir.

Selülozdaki –OH grubu nükleofilik karakterde olup; bu grup reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılarak kovalent bağ oluşturmaktadır. Reaktif boyarmaddeler ile boyama sırasında boyarmaddenin reaktif grubu yalnız selüloz makromoleküllerinin hidroksil gruplarıyla değil, aynı zamanda suyun hidroksil grupları ile de tepkimeye girerek hidrolize uğramaktadır. Hidrolize uğrayan boyarmadde lifle reaksiyona girme aktivitesini kaybederek boyama veriminin düşmesine neden olmaktadır. Bununla beraber liflere mekanik olarak bağlanarak boyamanın yaş haslığının düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle boyamada en önemli noktalardan biri; boyarmadde hidroliz hızı ile boyarmaddenin elyafa bağlanma hızının kontrolüdür (Ölmez, 1999).

2.3.3.5. Reaktif boyarmaddeler ile boyama metotları

Reaktif boyarmaddeler ile boyama metotları genel olarak farklılık göstermekle birlikte değişik boya markaları için bu boyama teknikleri kendi içinde de değişim göstermektedir. Reaktif boyarmaddelerle boyama metotları genel olarak aşağıda alt başlıklar olarak verilmektedir. şekil 2.14 reaktif boyarmaddeler ile boyama metotlarını göstermektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Çektirme Metotları

Reaktif boyarmaddelerle boyama iki adımda gerçekteştirilmektedir. İlk adımda boyarmadde, direkt boyarmaddelerdekine benzer bir mekanizma ile elyaf tarafından adsorplanarak; boyarmaddenin yapısına bağlı olarak % 25-90 elyaf üzerine çekilmektedir. Bu basamakta boyarmadde elyafa fikse olmadığından boyarmadde molekülleri serbestçe hareket edebilmekte ve malzeme üzerinde üniform bir şekilde dağılmaktadır. Ayrıca boyarmaddenin hidroliz hızı, düşük pH değerlerinde daha az olduğuından çözelti nötral iken diğer bir ifade ile ortama henüz alkali ilave edilmeden, elyafın bir süre boya banyosunda kalması boyama verimini artırıcı yönde

rol oynamaktadır. Adsorplanan boyarmadde ikinci basamakta alkali ilavesiyle kovalent bağlarla elyafa bağlanmakta diğer bir deyimle elyafa fikse olmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Çektirme metotlarında boyama ve fiksaj sıcaklığı boyarmaddeye bağlı olarak 30-90°C arasındaki geniş sıcaklık aralığında değişim göstermektedir. Fikse edici alkali madde olarak sodyum bikarbonat, sodyum karbonat, tersiyer sodyum fosfat, metasilikat veya sodyum hidroksit kullanılabilir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Bazı boyarmadde gruplarında fiksaj, boyama ile aynı zamanda, bazılarında ise boyama periyodundan sonra yapılmaktadır. En kısa ve en basit olan; fakat bütün hallerde uygulanamayan bir metotta tuz, boyarmadde ve alkali başlangıçta konulup, boyamaya soğukta başlanmakta, sonra fiksaj sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

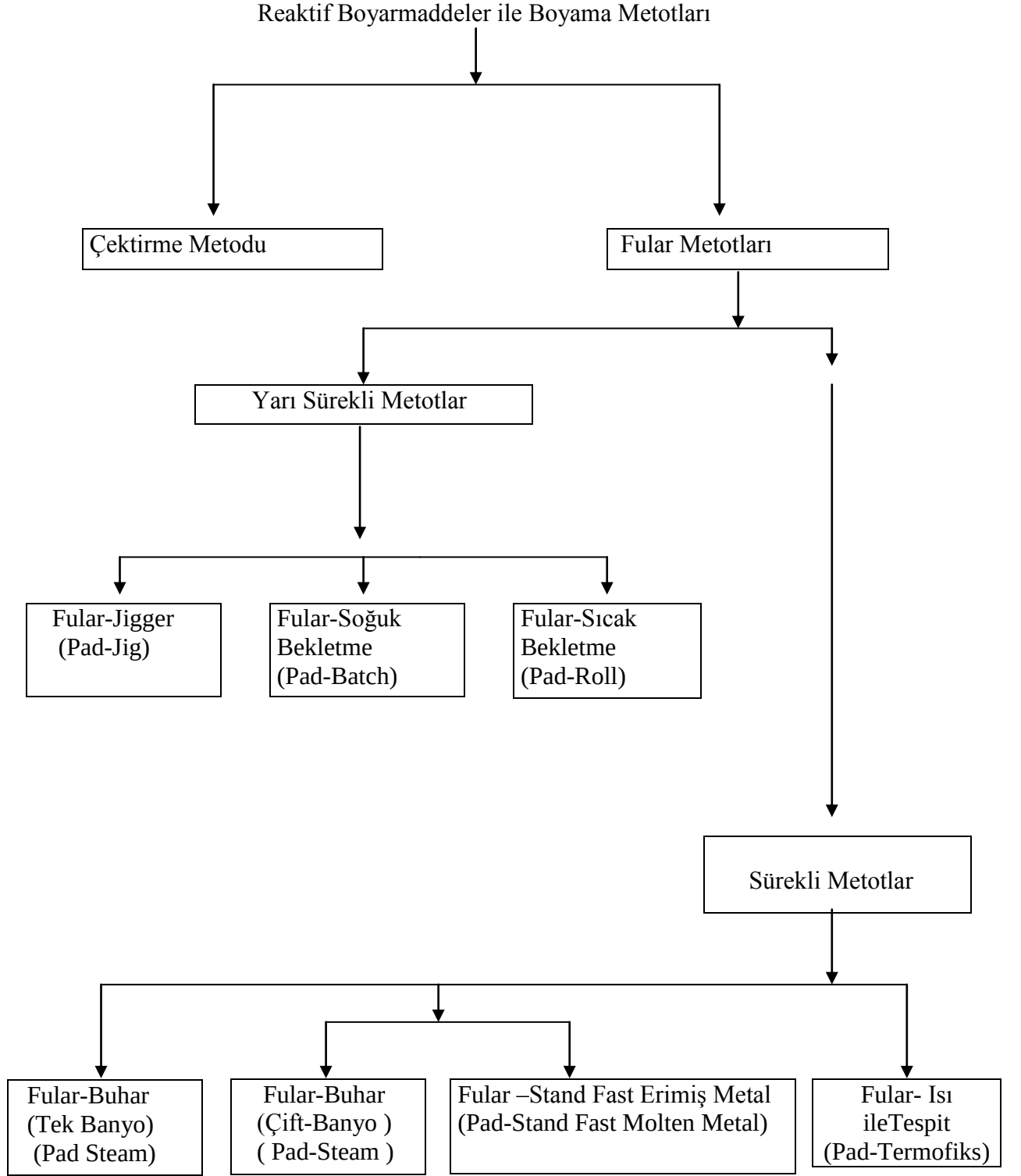
Çektirme metodunda elyaf üzerine boyarmaddenin alınma oranını etkileyen anahtar faktörler;

- boyarmaddenin substantifliği,
- lifin cinsi,
- mamülün gördüğü ön terbiye işlemlerinin yeterliliği,
- tuz konsantrasyonu, cinsi ve flotteye (boya banyosuna) ilave şekli,
- baz konsantrasyonu ve cinsi,
- boya banyosu pH'sı,
- boyarmaddenin mevcut düzgün dağılma özellikleri,
- boyarmadde konsantrasyonu,
- boyarmaddenin kimyasal reaktivitesi,
- boyama sıcaklığı,
- boyama makinesinin cinsi,
- boyama süresi

olarak sıralanabilmektedir (Ölmez,1999). Aşağıda boyarmadde gruplarına göre çektirme metotlarının uygulama şekilleri kısaca tanıtılmıştır.

Yüksek Reaktiviteli Boyarmaddelerle Çektirme Metoduna Göre Boyama

Procion MX (ICI) Boyarmaddeleriyle Haspelde Boyama : Bu uygulamada banyo renk şiddetine bağlı olarak pamuk boyamada 30-60 g/L, viskon boyamada 10-30 g/L



Şekil 2.14 : Reaktif Boyarmaddeler ile Boyama Metotları

tuz içerecek şekilde hazırlanmaktadır. Boyama sıcaklığı, boyarmaddenin cinsine bağlı olarak gerekli değere ayarlanarak materyal ekipmana verilmektedir. Düzgün nüfuz sağlamak için boyarmadde ilave edilmeden önce ekipman 10-20 dakika çalıştırıldıktan sonra çözünmüş boyarmadde ilave edilerek 10 dakika daha çalıştırılmakta ve sonra alkali ilave edilmektedir. Alkali olarak, 30-40 °C’de gerçekleştirilen boyamalarda yalnız Na_2CO_3 , 60°C’deki uygulamalarda ise eşit miktarlarda Na_2CO_3 ve NaHCO_3 kullanılmaktadır. Fakat önce NaHCO_3 ilave edilip, 20 dakika sonra Na_2CO_3 ilavesi yapılmaktadır. Alkali ilavesi sona erdikten sonra 30 dakika daha boyamaya devam edilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Orta Reaktiviteli Boyarmaddelerle Pamuğun Çektirme Metoduna Göre Boyanması

Procion H (ICI) Boyarmaddeleriyle Haspelde Boyama : Renk şiddetine bağlı olarak 40-80 g/L tuz içeren banyo çözeltisi 40°C’ye ısıtıldıktan sonra materyal verilmektedir. Elyafın çözeltiyi üniform bir şekilde alması için cihaz 10-20 dakika çalıştırılmakta ve bunu takiben çözünmüş boyarmadde 5 dakika ara ile iki porsiyon halinde beslenmektedir. Alkali (Na_2CO_3 veya NaOH) ilavesi de 5 dakika ara ile iki porsiyon halinde yapılmaktadır. 20-40 dakikada sıcaklık 60-90 °C’ye çıkarılmaktadır. Alkali olarak NaOH kullanıldığında 15-30 dakika, Na_2CO_3 kullanıldığında 30-60 dakika boyamaya devam edilmektedir. Bu uygulamada pH 10.5-11’dir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Reaktone (Gy) ve Drimaren (S) Boyarmaddeleriyle Boyama : Boyama metodu Procion H’larınkine çok benzerdir. Ancak bu uygulamada banyo çözeltisi 50-100 g/L NaCl içermekte ve alkali olarak 30-40 g/L Na_2CO_3 ve 20-30 g/L Na_3PO_4 veya 1.5-7 ml/L % 23’lük NaOH kullanılmaktadır. Haspel ve sirkülasyon aparatında boyarmadde, tuz ve alkali hep birlikte başlangıçta ilave edilebilmektedir. Boyamada reaktif grubun hidroliz olma tehlikesi az olduğundan ancak genellikle Reaktone ve Drimaren boyarmaddeleri ile boyama uygulamasında çekim kolay olmadığından fular metotları tercih edilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Levafix E (FBy) Boyarmaddeleriyle Boyama : İstenilen miktarda boyarmadde ile banyo çözeltisi hazırlanmaktadır. İyi bir şekilde ön işlem görmüş materyal verildikten 10 dakika sonra glauber tuzu ilavesine başlanmaktadır. Bu tuz 30 dakikada bir kaç porsiyon şeklinde ilave edilmelidir. Sonra 30 dakikada 2-3 porsiyon

halinde alkali ilavesi yapılmakta ve bu amaçla % 2'ye kadar olan renk şiddetindeki boyamalarda 50g/L susuz Na₂SO₄ ve 15 g/L susuz Na₂CO₃ kullanılmaktadır.

Bu alkali ilavesini takiben sıcaklık 40°C'ye çıkarılarak son soda ilavesinden sonra bir saat boyamaya devam edilmektedir. Renk şiddetinin % 2-4 olması durumunda tuz miktarı değişmemekte fakat soda 20 g/L'ye, sıcaklık 50°C'ye yükseltilmektedir. Boyama süresi aynı tutulmaktadır. % 4'den yüksek renk şiddetleri için şartlar % 2-4 şiddetindekinin aynı olmakla birlikte boyamaya son soda ilavesinden sonra 1.5 saat devam edilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Ilık Boyama Tekniği ile Jigger, Haspel ve Sirkülasyon Aparatında Viskoz İpeği Boyanması

Procion MX (ICI) Boyarmaddeleriyle Ilık NaHCO₃ Tekniğine Göre Viskoz İpek Boyanması : Boyanacak materyal yalnız su içeren banyoya konulmakta ve banyo sıcaklığı 50°C'ye gelince önce çözünmüş NaHCO₃ ilave edildikten sonra cihaz 5-10 dakika çalıştırılmakta ve sonra çözünmüş boyarmadde verilmektedir. 5-10 dakika sonra, renk şiddetine bağlı olarak 20-60 g/L tuz birkaç porsiyon şeklinde ilave edilmektedir. 50°C'de 1-2 saat boyamaya devam edilmektedir. (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fular Metotları

Reaktif boyarmaddelerin nötral ortamda elyaf afinitelerinin az; fakat daha sonra yapılan ve gerçek has boyamanın elde edildiği alkali fiksajın kolay oluşu, bunların fular metotları için uygun olmalarına neden olmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fularlama metodunda ya boyarmadde alkali ile birlikte veya önce boyarmadde, sonra alkali fularlanmaktadır. Yüksek reaktiviteli boyarmaddelerde ilave edilen boyarmaddenin çabuk hidroliz olması, ilk yol için dezavantaj olarak gösterilmektedir. Bunlarla yapılan boyamada karıştırıcıların çok dikkatli bir şekilde kullanılması zorunludur. Diğer taraftan bekletme süresinin kısa olması gibi avantajları da vardır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Yarı Sürekli Metotlar

Fular-Jigger Metodu (Yüksek ve orta reaktiviteli boyarmaddelerle pamuk ve viskon boyanması) : Sıkı dokunmuş kumaşların, bazı merserize dokumaların haspel veya jiggerde çekirme metoduna göre boyanmasında boyarmadde elyaf içine iyi

nüfuz edememektedir. Keten, viskon gibi yüzeyinde düzensizliklerin bulunduğu kumaşlarda ise bu düzensizliklerin örtülmesi zordur. Bu gibi hallerde materyalin önce fularlanması, sonra jigger veya haspelde fiksajı daha iyi sonuç vermektedir.

Yüksek reaktiviteli boyarmaddeler için, materyal boyarmadde ve 2 g/L ıslatıcı içeren 20-30°C'deki flotte ile fularlanmaktadır. (Flotteye düşük afinitelerde 0.1 g/L tuz konulması faydalıdır.) Sonra ya hemen jiggere verilmekte veya boyama kalitesinin daha iyi olması, örneğin boyarmaddenin elyafa daha iyi nüfuz etmesi böylece verimin artması için jiggere verilmeden önce bir veya birkaç saat bekletilmektedir.

Jigger flottesı 30-60 g/L NaCl ve gerekli alkalinin yarısını içermekte ve sıcaklığı seçilen boyarmaddeye bağlı olarak pamuk için 30-40°C veya 60°C'ye, viskon için 20°C veya 50°C'ye ayarlanmaktadır. Birinci pasaj sonunda alkalinin geri kalan kısmı ilave edilerek boyamaya en az yarım saat daha (5-7 pasaj) devam edilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Orta reaktiviteli boyarmaddelerde ise aynen yüksek reaktiviteli boyarmaddelerde olduğu gibi materyal nötral fular banyosunda ıslatıcı ve boyarmadde çözeltisi ile emprenye edildikten sonra jigger veya haspelde önce NaCl veya Na₂SO₄'ün sıcak nötral çözeltisi ile muamele edilmekte ve sonra alkali ilave edilerek fiksaj sağlanmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fular-Soğuk Bekletme Metodu (Yüksek Reaktiviteli Boyarmaddeler İçin) : Bu metot bütün renk şiddetlerine uygulanabilmektedir. Materyal, boyarmadde ve alkali içeren 20°C'deki flotte ile fularlanmayı takiben sıkma merdanelerinden geçirilmekte ve bir levende sarılarak oda sıcaklığında 2-24 saat bekletilmektedir. Bu esnada buharlaşmayı önlemek için su geçirmez polietilen tabaka ile sarılabilmektedir. Bu metot ile kurutucu, buharlaştırıcı gibi karmaşık ve masraflı cihazlara gereksinme göstermeden yüksek metrajda kumaşın mükemmel bir şekilde boyanması mümkündür (Özcan ve Ulusoy, 1984). Bu uygulamada çözelti pH'sı boyarmaddenin reaktivitesine çok etki ettiğinden bekletme süresi kullanılan alkali maddeye göre değişim göstermektedir. Bu metot bekletme süresine göre kısa süreli bekletme ve uzun süreli bekletme olarak aşağıda tanıtılan iki gruba ayrılmaktadır.

Kısa Süreli Bekletme Metodu : Alkali olarak sodyum karbonat, sodyum metasilikat, sodyum hidroksit kullanıldığında bekletme süresi 2 saattir. Çözeltinin

stabilitesinin az olmasına rağmen sürenin kısa oluşu metodun tercih edilmesine neden olmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Uzun Süreli Bekletme Metodu : Çok bükümlü iplikle sıkı dokunmuş bazı pamuklu ve özellikle merserize kumaşların boyanmasında kimyasal bağ oluşmadan önce boyarmaddenin elyaf içlerine daha iyi difüze olmasını diğer bir ifade ile daha iyi nüfuz etmesini sağlamak amacıyla fiksaj hızı azaltılmaktadır. Bunun için de daha zayıf alkali olan NaHCO_3 veya 4:1 oranında karıştırılmış olan $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ karışımı kullanılmaktadır. Bu durumda fiksaj süresi 12-24 saat arasında değişmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fular-Soğuk Bekletme Metodu (Orta Reaktiviteli Boyarmaddeler İçin) : Alkali olarak NaOH kullanılmaktadır. Kumaş, fular cihazında, soğukta, boyarmadde + sodyum hidroksit çözeltisi ile emprenye edildikten sonra polietilen tabakalara sarılarak oda sıcaklığında 16-48 saat bekletilmektedir. Soğuk bekletme metodunda materyal delikli bir levant üzerine sarılacak olursa bekletmeden sonra yapılacak olan yıkama, nötralleştirme ve sabunlama işlemleri de aynı levant üzerinde yapılacağından daha ekonomik olabilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fular-Sıcak Bekletme Metodu (Yüksek Reaktiviteli Boyarmaddeler İçin) : Fular-soğuk bekletme metoduna benzer şekilde uygulanmakla birlikte bu metottan tek farkı bekletmenin sıcakta yapılmasıdır. Kumaş boyarmadde ve sodyum bikarbonat çözeltisi ile soğukta fularlandıktan sonra, fiksaj için gerekli olan 55-65°C'ye getirilmek üzere infrared ısıtıcıdan geçirilmektedir. Bu amaçla yaklaşık 5000 metre uzunluğundaki kumaş, büyük çaplı silindirlere sarılarak sıcaklık ve nemi kontrol altında tutulan sıcak odalarda 2-3 saat bekletilmektedir. Bu esnada boyarmadde çözeltisinin sızmasını önlemek için silindir yavaşça döndürülmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fular-Sıcak Bekletme Metodu (Orta Reaktiviteli Boyarmaddeler İçin) ; Alkali olarak sodyum karbonat kullanılmakta ve fularlama 40-50°C'de yapılmaktadır. Bu uygulamada bekletme odalarının sıcaklığı 80-85°C, bekletme süresi 3-6 saattir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Sürekli Metotlar

Fular-Buhar Metotları : Yüksek reaktiviteli boyarmaddeler sürekli metotlar için çok uygundur. Bu metotların pek çoğu oldukça dayanıklı bir sistem olan boyarmadde

+ sodyum bikarbonat çözeltisinin fularlanmasına dayanmaktadır. Sodyum bikarbonat zayıf alkali olduğundan soğukta reaktif grubu hidroliz edememekle birlikte fularlamadan sonra yapılan ısıtma (kurutma veya buharlama) esnasında CO₂ kaybederek kuvvetli alkali olan sodyum karbonata dönüşerek boyarmaddenin hızla fikse olmasını sağlamaktadır. Fular-buhar metotları tek banyo ve çift banyo metotları olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Tek Banyo Metotları (Yüksek Reaktiviteli Boyarmaddelerle Tek Banyo Metoduna Göre Boyama) : Bu metodun çeşitli modifikasyonları vardır. Açık renklere boyamada iki, koyu renklere boyamada bir modifikasyon mevcut olup; bunlar

- Fular (BM + NaHCO₃) → Kurutma → (açık renk)
- Fular (BM + NaHCO₃) → Buharlama → Yıkama (açık renk)
- Fular (BM + NaHCO₃) → Kurutma → Buharlama → Yıkama (koyu renk)

olarak sıralanabilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984). Her bir modifikasyon aşağıda tanıtılmıştır.

Fular–Kurutma–Yıkama : Kumaş boyarmadde ve bikarbonat çözeltisi karışımı ile fularlandıktan sonra ya silindirli kurutucularda sıcak, kuru yüzeylerden geçirilerek, yada hot flue veya ramözlerde 2 dakika 110-120°C'deki sıcak havanın etkisine bırakılarak kurutulmaktadır. Bu esnada boyarmadde elyafa fikse olmaktadır. Metot yüksek afiniteli boyarmaddelerle açık renklere boyamada uygulanmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fular çözeltisine fazla uçucu olmayan bir çözücü ilave edilerek yapılan modifikasyon sayesinde bu metodun koyu renklere uygulanması mümkün olmaktadır. Bu işlem için en uygun ve en ucuz çözücü üredir. Fular çözeltisine 1000'de 299 kısım üre konulmaktadır. Boyarmaddenin üre + su karışımındaki çözünürlüğü, sudaki çözünürlüğünden fazladır. Ayrıca üre, suyun kaynama noktasını yükseltir. Böylece kurutma esnasında (110-120°C'de 2 dakika) suyun buharlaşma hızının azalması sonucu nemli kumaş üzerindeki boyarmaddenin daha uzun süre çözeltide kalması sağlanmış olur. Hatta bütün su buharlaştıktan sonra bile, kalan ürenin çözücü etkisi sayesinde boyarmadde kumaş üzerinde çözünmüş durumunu korumaya devam etmektedir. Bu suretle fiksajdan önce boyarmaddenin elyaf içlerine difüzenmesi mümkün olabilmektedir. Ancak bu metot uygulandığında kurutmanın silindirli

kurutucularda değil, yavaş ve daha düzgün kurutma yapan hot flue veya ramöz kurutucularında yapılması gerekmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fular–Buharlama–Yıkama : Bu metot çabuk fikse olan ve yeterli afiniteye sahip boyarmaddelerle açık renklere boyamada uygulanmaktadır. Fular–kurutma–yıkama metodundan farkı, ısı kaynağı olarak buhardan yararlanılmasıdır. Kullanılan buharlayıcılar kuru buharlayıcılardır. Buharlama süresi 15-45 saniye, buhar sıcaklığı 100°C’dir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Bu metot kurutma tasarrufu sağladığından ekonomik görünürse de bazı boyarmaddeler kurutulup buharlandığında boyamanın verimi daha yüksek olabilmektedir. Bu boyarmaddelere fular-buharlama metodu uygulanacak olursa fazla boyarmadde sarfedilmektedir. Tercih edilip edilmemesi kullanılacak boyarmaddenin cinsine ve kurutma maliyetine bağlıdır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Fular–Kurutma–Buharlama–Yıkama : Bu metottan her türlü selülozik materyalin bütün renk şiddetlerine boyanmasında faydalanılmaktadır. Boyarmadde ve bikarbonat çözeltisi ile fularlanan kumaş, önce hot flue’da kurutularak sonra kuru veya yaş buharlayıcılarda 10-20 saniye buharlanmakta ve sonra yıkanmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Buharlama esnasında daima nem vardır. Kumaş, buharlayıcıdan geçerken, üzerinde yeterince su kondanse olarak henüz reaksiyona girmemiş boyarmaddenin çözünmesini sağlamaktadır. Çözünen boyarmadde elyaf içlerine difüzlenererek fikse olmakta ve bu sayede boyama ve fiksaj verimi artırılabilir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Orta Reaktiviteli Boyarmaddeler İçin Fular–Kurutma–Buharlama–Yıkama Metodu : Kumaş, boyarmadde, sodyum karbonat (veya sodyum bikarbonat) ve yardımcı maddeler ile fularlanmayı takiben kurutulmakta ve sonra buharlanmaktadır. Kurutma sırasında bir miktar fiksaj gerçekleşmekle birlikte esas itibariyle buharlama esnasında olduğundan, kurutma koşulları çok önemli değildir. Fakat düzgün boyama elde edebilmek için kurumanın çok itinalı gerçekleşmesi diğer bir ifadeyle kuruma esnasında migrasyon (boyarmaddenin, boyama esnasında, materyal üzerinde konsantrasyonunun yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere göçetmesi) olmaması şarttır. Bunun için de fular banyosuna sodyum alginat veya Na₂SO₄ gibi antimigrasyon maddesi konulmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Orta reaktiviteli boyarmaddelerin, yüksek reaktivitelilere göre 100-105°C'de daha uzun süre buharlanmaları gerekir ki bu metotta kurutma 3-8 dakikadır. Bu nedenle metot, boyamadan çok direkt baskıda kullanılmaktadır. Baskıda işlemler fular–kurutma–baskı–kurutma–buharlama–yıkama olarak gerçekleştirilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Çift Banyo Metotları : Materyal önce boyarmadde çözeltisiyle sonra, yüksek konsantrasyonda tuz içeren seyreltik sodyum hidroksit çözeltisiyle fularlanmaktadır. Bu uygulamada tuzun iki fonksiyonu vardır. Bunlardan ilki elyaf üzerindeki boyarmaddenin düzgün çekilmesini sağlaması, diğeri ise alkali çekimini artırarak düşük konsantrasyonda alkali kullanılmasını mümkün kılmıştır. İki fularlama arasında kurutma yapıp yapılmamasına göre bu metot yaş üzerine yaş (wet-on-wet), kuru üzerine yaş (wet-on-dry) metotlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Yaş Üzerine Yaş Fularlama : Bu uygulama sırasıyla fular (boyarmadde)–fular (alkali+elektrolit)–buharlama–yıkama adımlarından oluşmaktadır. Boyarmadde çözeltisiyle emprenye edilen materyal kurutulmadan alkali (NaOH) fularına daldırılmaktadır. Soğuk boyayan, iki labil halojen atomu içeren yüksek reaktiviteli boyarmaddeler mono hidroksi mono halojeno türevi ve di hidroksi türevi vermek üzere hidroliz olabilmektedir.

Alkali hidrolizde, genellikle, yalnız ilk türev meydana geldiğinden alkali fular flottesine henüz elyafla reaksiyon verebilen muktur mono halojeno türevi geçebilmektedir. Bu ürünün alkali fularında artması top sonunun, top başından daha koyu renge boyanmasına neden olabilmektedir. Bunun için yaş üzerine yaş sistemi uygulanırken alkali fular teknesinin mümkün olduğu kadar küçük olması gerekmektedir. Fakat açık ve orta şiddetteki renklere boyamada bu sakınca oldukça azaldığından daha tatminkar sonuç elde edilebilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Kuru Üzerine Yaş Fularlama : Bu uygulamada fular (boyarmadde)–kurutma–fular (alkali+elektrolit)–buharlama–yıkama adımları takip edilmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984). Bu metot fiksaj koşullarının şiddetli olması nedeniyle soğuk ve sıcak boyayan boyarmaddelerin birlikte uygulanmasını mümkün kılmaktadır. Böylece çok geniş bir renk serisi elde edilebilmektedir. Boyarmadde flottesine minimum miktarda elektrolit ilavesi gerektirdiğinden top başı ve top sonunun farklı renk şiddetinde olması

önlenmektedir. Bu metotta iki fularlama arasında kumaşın kurutulması ve sodyum hidroksitle fiksaj basamağında flottenin tuzla doyurulmuş olması, kumaşın emdiği boyarmaddenin alkali flottesine çıkmasına imkan tanımamaktadır. Bunun sonucu boyamanın verimi artmakta ve kumaşa gevşek yapışan, hidroliz ürünü boyarmadde miktarı azalacağından yıkama işlemi kolaylaşmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984). Yalnız soğuk boyayan yüksek reaktiviteli boyarmaddeler kullanıldığında buharlama süresi 15-60 saniye, yalnız sıcak boyayan orta reaktiviteli boyarmaddeler kullanıldığında buharlama süresi 45-75 saniyedir.

Yüksek reaktiviteli boyarmaddelerle çift banyo metoduna göre yaş üzerine yaş boyamada erimiş metal banyosundan, yani Stand Fast–Erimiş Metal Sisteminden de yararlanılmaktadır. Bu uygulamada önce kumaş boyarmadde çözeltisiyle fularlanmayı takiben Stand Fast cihazının girişinde bulunan tuz ve alkali (sodyum metasilikat) çözeltisinden geçirilerek erimiş metal içerisine daldırıldığında ısı tatbik edilmiş olacağından fiksaj meydana gelmektedir. Bu sistem sayesinde her türlü kumaşın açık ve orta renk şiddetlerine kaliteli bir şekilde boyanması mümkündür (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Termofiks Metodu : Bu uygulamada işlem sırası fular (boyarmadde + soda + üre)–kurutma–termofiks–yıkamadır.

Kumaş boyarmadde, üre, soda (veya sodyum bikarbonat) ve yardımcı maddeler içeren flotte ile fularlanmayı takiben kurutulmakta ve 110-120°C’de 1-5 dakika ısıtılarak termofiks edilmektedir. Bu uygulamada ara kurutmalı bütün metotlarda olduğu gibi migrasyona neden olmayan yavaş ve homojen kurutan bir kurutucu (hot flue) kullanılmalıdır. Kurutulmuş materyal, son yıkamadan önce ışığa karşı duyarlı olduğundan direkt gün ışığının etkisinde bırakılmamalıdır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Termofiks metodu iyi fikse olmuş koyu renklerin eldesi için çok uygundur. Ancak 125°C’nin üstündeki termofikste ve özellikle gereğinden fazla ısıtıldığında hipoklorit haslığı çok düşmektedir. Termofiks metoduna göre elde edilen boyamaların ışık haslığı diğer metotlarla elde edilen boyamalarınkine göre biraz daha düşüktür. Bu metodun bir modifikasyonunda boyama ile aynı anda sentetik reçinelerle apre yapılmaktadır. Söz konusu modifikasyonda işlem sırası fular (boyarmadde + sodyum bikarbonat)–kurutma–termofiks–reçine apresidir. Bu metotta reçine selülozla reaksiyon vermeyen boyarmaddenin elyafa yapışmasını sağladığından yıkama

gerekmemektedir. Boyarmadde elyafa değil, reçineye bağlandığından elde edilen boyamaların haslıkları kullanılan reçineye bağlı olarak değişim göstermektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Yıkama : Gerçek renk tonunun ve maksimum haslığın elde edilmesi için boyama sonunda, fikse olmamış boyarmaddenin ve alkali artıklarının yıkanarak uzaklaştırılması zorunlu bir adımdır. Her ne kadar hidroliz ürünlerinin elyaf afinitesi az ve çözünürlüğü oldukça fazla ise de bunların tam olarak uzaklaştırılabilmesi için çok iyi yıkama gerekmektedir. Bu yıkama farklı çözeltilerle dolu olan, bir seri tekne içeren geniş yıkama makinelerinde gerçekleştirilmektedir. Kumaşın her iki tekne arasında bulunan sıkma silindirinden geçerken sıkılması, üzerine su püskürtülmesi ve sevk silindirlerinden geçerken şiddetli hareketi bu ürünlerin ayrılmasını kolaylaştırmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Çift banyo metoduna göre yapılan yaş üzerine yaş boyama, kimyasal madde fularındaki 300 g/L gibi yüksek tuz konsantrasyonu nedeniyle problem arz etmektedir. Bu metoda göre boyanan kumaşların 8 tekneli geniş yıkama makinelerinin her teknesinde en az 15 saniye kalması ve her girişten önce üzerine soğuk su püskürtülmesi gerekmektedir (Özcan ve Ulusoy, 1984).

Reaktif Boyarmaddelerin Sökülmesi : Soğukta boyayan reaktif boyarmaddelerin kısmi sökülmesi seyreltik asetik asit veya formik asitle yapılmaktadır. Bu amaçla 1000 kısım suda 5-10 kısım, buzlu sirke veya 2.5-10 kısım formik asit (%85'lik) içeren flotteye materyal verilerek sıcaklık 70-100°C'ye çıkarılmakta ve renk istenilen açıklığa gelinceye kadar bırakılmaktadır. Sonra hidroliz ürünlerinin uzaklaştırılması için çok iyi çalkalanmaktadır. Tam sökölme isteniyorsa materyal sodyum hidrosülfitle kaynatılmakta ve daha sonra yıkanarak sodyum hipoklorit içeren bir banyoda oda sıcaklığında ağartılmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984).

2.4. Tekstil Endüstrisinde Boyarmaddelerden Kaynaklanan Renk Sorunu ve Renk Giderme Yöntemleri

2.4.1. Renk sorunu

Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli atıksular çevre açısından önemli sorunlara yol açmaktadır. Boya moleküllerine, boyanan maddenin türüne ve boyama işlemi özelliğine göre katkı maddelerinin ilave edilmesi arıtmayı zorlaştırmaktadır. Bu maddeler birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle

biyolojik ayrışabilirlikleri az, termal, fotolitik olarak dayanıklı ve zor ayrışan kimyasal maddelerdir (Arıcı, 2000).

2.4.2. Renk giderme yöntemleri

2.4.2.1. Koagülasyon/flokülasyon

Renk giderme uygulamalarında çöktürücü ve yumaklaştırıcı olarak alüminyum ve demir tuzları kullanılmaktadır. Boyarmaddeler çöktürme esnasında flokların içine tutunarak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökmekte ve oluşan çökelti flotasyon, çökeltme, filtrasyon veya çamur oluşturan herhangi bir teknik ile bulundukları ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Arıcı, 2000; Copper, 1995). Ancak son yıllarda boyarmaddelerin yapısında meydana gelen değişimler boyarmaddelerin bu kimyasal koagülanlar 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 olmamaktadır. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyarmaddelerin de koagülasyon-flokülasyon işlemi ile uzaklaştırılmasında etkin bir giderim sağlanamamaktadır (Uygun, 2003).

Ayrıca koagülasyon-flokülasyon işleminde kimyasal kullanımına bağlı olarak büyük miktarlarda çamur oluşumu söz konusu olduğundan hem oluşan bu çamurun uzaklaştırılması problem yaratabilmekte hem de kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini artırmaktadır (Arıcı, 2000; Copper, 1995).

2.4.2.2. Membran prosesler

Membran sistemleri tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir ileri arıtma uygulamasıdır. Bu prosesler, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı gibi avantajlar sağlamaktadır. Başlıca membran ayırma prosesleri diyaliz, elektrodializ, ters osmoz ve ultrafiltrasyondur. Bu teknolojiler 1980 lerde vat, indigo boyarmaddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaya başlanmıştır. Geri kazanma için iyi bir ayırma prosesi olan membran proseslerin gelişimi ve kullanımının gelecekte artması beklenmektedir. Bu sistemlerin en önemli problemi ise membranlarda yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır (Uygun, 2003).

Ters osmoz prosesinde, çapraz akışlı filtrasyon tekniği kullanılmaktadır. Bu yöntemin kullanılması ile gözenek çapı 0.001 µm'den küçük olan maddelerin ayrımı mümkün olabilmektedir. Basınçlı ortamda çalışan membranların içinde filtrasyon gerçekleşmektedir. Uygun bir membran ile atıksu ve temiz su birbirinden ayrıldığında, temiz su tarafından safsızlık olan yöne doğru akış olmaktadır. Osmatik basınç dengeye ulaşınca kadar akış devam etmektedir. Ters yönde basınç uygulandığında akış yönü aksine çevrildiğinde, su molekülleri geri dönmeye başlamakta ve bir süre sonra, basınç uygulanan yönde sadece safsızlıklar kalmaktadır. Böylece, basınç altında polimerik bir membran tarafından sıvının bileşenlerine ayrılması gerçekleşmektedir. Bu yöntemin maliyetinin yüksek olması, toplam çıkış suyunun yaklaşık % 20'sinin arıtilamaması ve tek başına yeterli olmaması gibi dezavantajları vardır (Arıcı, 2000; Copper, 1995). En önemli problemi ise yüksek sıcaklıklara ve oksidantlara karşı dayanıklılığının sınırlı oluşudur (Uygun, 2003).

2.4.2.3. Adsorpsiyon, iyon değişimi ve ekstraksiyon

Biyolojik olarak parçalanması zor veya imkansız olan bazı boyarmaddelerin organik maddelerin atıksudan giderilmesinde uygun adsorbanlar ile adsorpsiyon yöntemi de kullanılabilir. Bilinen en iyi adsorban olan aktif odun kömürü, pozitif yüklü ve polar olmayan maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda boyarmaddelerin arıtımında aktif karbonun, inorganik adsorbanların, iyon değişimi reçinelerin, biyoadsorbanların ve sentetik selüloz ve diğer elyaf bazlı biyoadsorbanların da kullanımı söz konusudur (Arıcı, 2000; Copper, 1995). Aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun zor olması yeni adsorban maddelerinin denenmesini gündeme getirmiş ve bu amaç doğrultusunda silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz adsorbanların kullanılabilirliği araştırma konusu olmuştur (Başbüyük ve diğ., 1998).

Bazı reaktif ve asit boyarmaddeler yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından, adsorpsiyon mekanizması ile renklerinin giderimi zordur. Asit, reaktif, direk, metal-kompleks ve bazik boyarmaddelerin atıksudan giderilmesinde iki aşamalı proses uygulanmaktadır. Prosesin ilk aşamasında adsorban olarak geniş yüzey alanına sahip noniyonik polimerler kullanılmaktadır. İkinci aşamada ise atıksu zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilmektedir. Ancak dispers boyalar gibi suda çözünmeyen

boyarmaddeler için bu yöntem uygun değildir. Reaktif, direkt, sülfür ve asit boyarmaddeleri içeren atıksuların gideriminde modifiye edilmiş selüloz da kullanılabilmektedir (Arıcı, 2000; Copper, 1995).

2.4.2.4. Biyolojik arıtım

Havalandırma havuzları ve klasik aktif çamur sistemleri, tekstil atıksularındaki askıda katı maddelerin ve KOİ değerinin azaltılmasında etkili olabilmektedir. Ancak klasik biyolojik arıtma sistemleri, boyarmaddelerin dirençli organik bileşenlerden oluştuğu durumlarda renk gidermede etkili olamamaktadır. Biyolojik arıtmada aynı zamanda biyosorpsiyon (aktif çamur yüzeyinde tutunma ile renk giderimi) da gerçekleşebilmektedir (Arıcı, 2000; Copper, 1995).

Son zamanlarda tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu tip uygulamalarda anaerobik sistem ile birinci aşamada azo boyarmaddelerinin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesi hedeflenmektedir. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atıksularının arıtımındaki en uygun sistemlerdir (Uygun, 2003).

2.4.2.5. Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da isimlendirilmektedir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız ara veya son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmadde ya biyolojik olarak parçalanabilir bir forma dönüştürülmekte ya da tamamen oksitlenmektedir. Bu amaçla klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidasyon vasıtaları oksidan olarak kullanılmaktadır (Arıcı, 2000; Copper, 1995).

Ozon, organik maddeleri yüksek verimler ile oksitleyebilme özelliğine sahip bir oksidandır. Bu özelliğinden dolayı ozon, içme sularında tat ve koku gideriminde, atıksularda ise organik maddeler, renk ve toksik bileşiklerin gideriminde kullanılmaktadır (Uygun, 2003).

Dispers tekstil boyaları dışındaki diğer boyarmaddelerin ozonlama ile gideriminde yüksek arıtım verimleri elde edilmektedir. Tekstil endüstrisinde çok fazla atıksu

oluştduğundan ozon ile yapılan arıtımın maliyetinin yüksek olması bu uygulamanın en önemli dezavantajıdır. Bir diğer dezavantaj ise, bazı boyarmaddelerin ozonlanması ile oluşan bazı parçalanma ürünlerinin su ekosistemindeki flora ve fauna üzerine toksik etkisinin gözlenmesidir. Bazı boyarmaddeler ozon ile hemen reaksiyona girebilmektedir. Metal içeren ve antrakinin boyarmaddeler ise ozonla parçalanmaya direnç göstermektedir. Kükürt, klorür ve klor içeren boyarmaddelerin oksidasyonu sonucu bazı toksik parçalanma ürünleri açığa çıkabilmektedir (Uygun, 2003).

Klor, hem dezenfeksiyon hem de oksidasyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Klor oksidasyonu sonucu daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelebilmektedir. En yaygın kullanılan klor bileşikleri Cl_2 , NaOCl ve ClO_2 'dir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde Cl_2 ve NaOCl yaygın olarak kullanılmaktadır. Klor oksidasyonu ile birçok boyarmaddenin rengi giderilebilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca bu uygulama sonucu ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı ortamlarda olumsuz etkileri de söz konusudur (Uygun, 2003).

Klordioksit, klordan daha az etkili olup, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyarmaddelerin oksidasyonunda etkili olabilmek ile birlikte bazı boya gruplarını oksitleyememektedir (Uygun, 2003).

Hidrojen peroksit (H_2O_2) normal şartlar altında boyarmaddelerin oksidasyonunda oldukça etkisizdir. Ancak H_2O_2 asidik ortamda demir (II) ile Fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi ortamda hidroksil radikallerini oluşturmakta ve yüksek oksidasyon gücüne sahip bu radikaller ile boyarmaddelerin arıtımında yüksek verimler elde edilebilmektedir. Fenton reaktifi hem çözünebilen hem de çözünemeyen boyarmaddelerin oksidasyonunda oldukça etkindir. Oluşan reaksiyon sonucunda kimyasal oksijen giderimi de sağlanmaktadır (Uygun, 2003).

Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise işletme maliyetinin yüksek olmasıdır (Uygun, 2003). Tablo 2.5'de Fenton reaktifinin avantajları ve dezavantajları verilmiştir (Arıcı, 2000).

Tablo 2.5: Fenton Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım maliyeti düşük	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Çamurun uzaklaştırma maliyeti
Farklı proseslere uygulanabilirliği	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen etkisizleşmesi	Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi
Ani başlatma süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi (1-2 saat)	Köpük kontrolü
Kimyasal olarak inert çamur üretimi	Özel emniyet düşünceleri

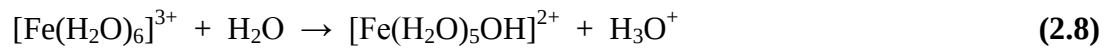
Fe (II) ve hidrojen peroksitin redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha karardır. Organik maddelerin ve Fe (II) iyonlarının mevcudiyetinde bir su ortamına hidrojen peroksit verildiğinde,



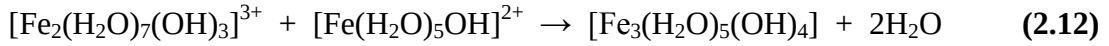
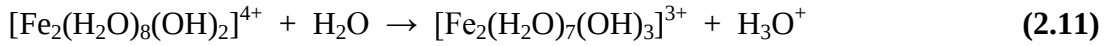
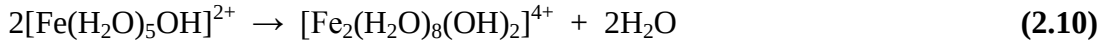
zincir reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar esnasında üretilen hidroksil radikalleri RH gibi doymamış organik boya molekülünü parçalayarak,



boya molekülünün kromoforunu veya kromojenini renksiz hale getirmektedir. Organik maddelerin parçalanarak ürünlere dönüşmesi renk gideriminde avantaj sağlamaktadır. Reaksiyon (2.7)'yi takiben demir iyonları suya verildiği zaman hidroksil iyonları ile ferrik hidroksi kompleksleri oluşturarak



koagülasyon reaksiyonlarını meydana getirmektedir. Bu iki reaksiyonda oluşan kompleksler,



şeklinde polimerize olarak düşük pH değerlerinde koagülasyon gerçekleştirmektedir. Böylece atıksuda bulunan boya molekülleri yumaklaştırılıp çökeltilerek renk giderimi sağlanmaktadır. Bununla birlikte bu oksidasyon prosesinin dezavantajı arıtma işlemi sonunda çamur oluşmasıdır (Arıcı, 2000).

Fenton prosesine etki eden faktörler sıcaklık, pH, demir sülfat konsantrasyonu ve hidrojen peroksit konsantrasyonu olarak sıralanabilmektedir. Aşağıda her bir faktörden kısaca bahsedilmiştir.

pH Etkisi : pH değeri 3.5'den düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve Fe^{2+} daha kararlı olduğundan asidik koşullarda renk giderme verimi daha yüksektir. Fe^{2+} iyonları pH 4'den yüksek olduğunda kararsızdır ve kolayca demir hidroksokompleksleri üretmeye eğilimli demir iyonları oluşturmaktadır. Hidrojen peroksit ise yüksek pH'da oksitleme yeteneği azaldığından kararsızdır. Fe^{2+} iyonları ve hidrojen peroksitin kararsızlığı redoks sistemini ve renk giderimini etkilemektedir (Arıcı, 2000).

Sıcaklık Etkisi : Yüksek sıcaklıkta renk giderme verimi daha yüksek olmaktadır. Sıcaklık hidrojen peroksitin dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalmaktadır. Fenton prosesinde 30°C veya 40°C sıcaklık optimum olarak verilmektedir (Arıcı, 2000).

Demir Sülfat Miktarının Etkisi : Demir sülfat dozunun artması veya azalması renk giderme veriminde etkilidir. Daha yüksek dozaj, daha iyi etki demektir. Demir sülfat dozunun artması, redoks reaksiyonunun tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olmaktadır (Arıcı, 2000).

Hidrojen Peroksit Miktarının Etkisi : Hidrojen peroksit dozu yüksek iken renk giderme verimi de yüksek, düşük iken renk giderme verimi de düşüktür. Arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Arıcı, 2000).

Hidrojen peroksit ultraviyole ışığı ile beraber uygulandığında, ışıktaki reaksiyon hızlandığından, renk gideriminde daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. İleri

oksidasyon teknikleri (Advanced Oxidation Processes; AOP) arasında Fenton, fotoFenton, $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$, $\text{TiO}_2/\text{UV-A} + \text{H}_2\text{O}_2$ ve ozonun çeşitli kombinasyonları da yer alabilmektedir (Arıcı, 2000; Copper, 1995).

Fenton Metodunun Uygulandığı Alanlar

Liu ve diğerleri (2005), Fenton ve UV/Fenton metodlarını direkt, vat ve asit boyaların renk ve organik madde giderimi için denemiş ve H_2O_2 ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dozajı, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelerin renk ve KOİ giderimi üzerindeki etkilerini incelemiştir. H_2O_2 dozajının etkisini görebilmek amacıyla yapılan deneylerde her üç boya türü için de oldukça yüksek renk giderme verimleri elde edilirken, vat ve direkt boyalar için % 95, asit boya için ise % 66 TOK giderimi elde etmişlerdir. Çok düşük Fe^{2+} dozajlarında bile Fenton reaksiyonunun çok etkili olduğu, TOK gideriminde ise Fe^{2+} dozajının çok önemli olmadığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada incelenen üç boya türü için de optimum pH 3 olarak bulunmuştur. Renk gideriminin karıştırma hızından etkilenmediği, asit boya için TOK giderim yüzdesinin karıştırma hızındaki artış ile arttığı belirtilmiştir. Foto Fenton reaksiyonu sonucu direkt ve vat boyalar için arıtma verimi az bir artış göstermiş, arıtımı zor olan asit boyalar için arıtma verimindeki artışın daha fazla olduğu görülmüştür.

Ashraf ve arkadaşları (2006), metil kırmızısı boyarmaddesinin Fenton prosesi ile arıtımını incelemiştir. Ayrıca bu çalışmada NaCl , NaIO_3 , CaCl_2 , CuSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tuzlarının Fenton prosesinin arıtma verimi üzerine etkisi de incelenmiştir. Ortamda fosfat iyonlarının bulunması durumunda arıtma veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni fosfat iyonlarının daha fazla $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşumuna sebep olması ve dolayısıyla boyanın parçalanmasını artırması şeklinde açıklanmıştır. NaIO_3 kullanımının ise renk giderimini kötü yönde etkilediği görülmüştür. Bu çalışmada H_2O_2 ve FeSO_4 'ün ayrı ayrı kullanımı sonucu hiç bir parçalanma gerçekleşmediği, Fenton reaktifi ve hidrojen peroksitin birarada kullanılması durumunda ise hızlı ve önemli miktarda boya giderimi meydana geldiği tespit edilmiştir. Boya çözeltisinin renk giderim kinetiği için yapılan deneyler sonucu reaksiyonun birinci dereceye uyum sağladığı sonucuna varılmıştır.

Lucas ve Peres (2006), Reactive Black 5'in Fenton ve foto Fenton prosesleri ile arıtımı ve renk giderimi üzerinde çalışmıştır. Deneyler boya + H_2O_2 , boya + UV,

boya + UV + H₂O₂, boya + UV + Fe²⁺, boya + Fe²⁺ + H₂O₂ ve boya + UV + Fe²⁺ + H₂O₂ şeklinde yürütülmüştür. Bu çalışmada diğer proseslere göre daha fazla OH• radikali oluşturması nedeniyle foto Fenton prosesi ile 30 dakika sonunda % 98.1 verim elde edilmiştir. Oksidasyonun ilk 2. dakikası içinde boya gideriminin 1. dereceden kinetiğe uyduğu görülmüştür. Düşük pH'da (pH 1-2) çok düşük renk giderimi elde edilmiş, pH 3'de hem fenton hem de foto Fenton için sırasıyla % 98.1 ve % 98.6 olmak üzere en yüksek renk giderim verimleri, 3'den 8'e kadar tüm pH'larda ise % 98 civarı verimler elde edilmiştir. H₂O₂ dozundaki artış ile renk giderim yüzdesinin arttığı gözlenmiş ve bu durum H₂O₂ ilavesine bağlı olarak OH• konsantrasyonunun artmasıyla açıklanmıştır. Bu çalışmada Fe²⁺ konsantrasyonunun artması ile Reactive Black 5 parçalanmasının arttığı, başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile renk giderim hızının düştüğü rapor edilmiştir. Hem Fenton hem de foto Fenton prosesi ile 15 dakika gibi kısa bir sürede tam renk giderimi elde edilmiştir.

Xu ve diğerleri (2004), 20 farklı boyarmaddenin çözelti içinde Fenton oksidasyonu ile giderimini incelemişlerdir. Ayrıca H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺ ve H₂O₂/Fe²⁺/UV proseslerinin verimleri kıyaslanmıştır. Yürütülen bu deneysel çalışmada asit, reaktif, direkt ve katyonik boyaların renk giderimi % 87-100, TOK giderimi % 56-79, dispers ve vat boyaların renk ve TOK giderimleri ise sırasıyla % 30-% 56 ve % 21-34 arasında bulunmuştur. Renk ve TOK giderim verimi en düşük olan boya grubu vat boya olarak belirlenmiş ve vat boyanın parçalanmasını artırmak için Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ gibi çeşitli metal iyonları katalizör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada metal iyonlarının H₂O₂'yi OH• oluşturmak üzere katalizlediği ve vat boyanın renk ve TOK giderimini bu sayede artırdığı belirlenmiştir.

Xu ve diğerleri (2004) yürüttükleri deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlara göre metal iyonlarının katalitik aktivitesini Fe²⁺>Cu²⁺>Mn²⁺>Ag⁺ olarak rapor etmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca H₂O₂/Fe²⁺ ve H₂O₂/UV proseslerinin verimi H₂O₂/ Fe²⁺/UV prosesine göre daha az bulunmuştur.

Alaton ve Teksoy (2005), sentetik olarak hazırlanmış asit boya banyosunun Fenton reaktifi ile ön arıtımını incelemişlerdir. 30 dakikalık reaksiyon süresinde Fe²⁺ konsantrasyonu, H₂O₂ konsantrasyonu ve pH için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında ise farklı reaksiyon sıcaklıklarında (2°C -70°C) KOİ ve renk giderimleri açısından Fenton prosesinin

kinetiği araştırılmıştır. Yürütülen bu çalışmada artan Fe^{2+} konsantrasyonu ile renk ve KOİ gideriminin arttığı belirlenmiş ve 10 mM her iki parametre için de optimum olarak kabul edilmiştir. Söz konusu çalışmada Fe^{2+} veya H_2O_2 konsantrasyonu fazla olduğunda $OH\cdot$ oluşumunu engelleyici reaksiyonların oluşmasından dolayı başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun artması KOİ giderimini önce artırmış, 10 mM konsantrasyondan sonra ise KOİ giderimi düşmeye başlamıştır. Benzer şekilde renk giderimi de 30 mM H_2O_2 'nin üzerinde artış göstermemiş bu nedenle optimum H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM olarak kabul edilmiştir. Bu çalışma kapsamında optimum pH 3, maksimum KOİ giderimi % 23 ve maksimum renk giderimi % 92 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın 20°C'den 50°C'ye artması ile KOİ giderimi için 1. dereceden reaksiyon hız sabitinin 0.02 dk⁻¹'den 0.03 dk⁻¹'e, H_2O_2 tüketimi için 1. dereceden reaksiyon hız sabitinin 0.15 dk⁻¹'den 0.34 dk⁻¹'e yükseldiği tespit edilmiştir.

Perez ve diğerleri (2002), tekstil atıksuyunun Fenton ve foto Fenton metodu ile oksidasyonu üzerinde çalışmış ve sıcaklık, kimyasal konsantrasyonu gibi deneysel parametrelerin oksidasyon verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar TOK gideriminin pH 2.8 civarında daha hızlı olduğunu, çok asidik yada nötr-alkali ortamların, prosesi yavaşlattığını göstermiştir. Ayrıca sıcaklığın $OH\cdot$ oluşumu ve Fe(II) geri kazanımını destekleyici bir alternatif olduğu sonucuna varılmıştır. Fazla Fe(II) ile yürütülen deneylerde ilk dakikalarda reaksiyonun daha hızlı olduğu, ilerleyen reaksiyon sürelerinde ise TOK gideriminin Fe(II) miktarı ile ters orantılı olarak değiştiği görülmüştür. Artan H_2O_2 dozunun TOK giderimini artırdığı tespit edilmiştir. Yürütülen bütün deneylerde 1 saat sonunda % 50, 2 saat sonunda ise % 70 TOK giderimi elde edilmiştir.

Kang ve arkadaşları (2002), Fenton prosesi ile KOİ ve renk giderim mekanizmalarını incelemek, renk giderimi için Fenton prosesi ile Fe^{3+} koagülasyonunu kıyaslamak ve Fenton prosesinin tekstil atıksu arıtımı için fizibil olup olmadığını araştırmak amacıyla bir deneysel çalışma yürütmüştür. Bu çalışmada oksidasyon süresi, karıştırma hızı, H_2O_2 ve Fe^{2+} dozajı gibi işletme parametrelerinin arıtma verimine etkisi incelenmiştir. Koagülasyon uygulamasında koagülan olarak $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ kullanılmıştır. Yürütülen deneysel çalışma sonuçlar KOİ giderimi için Fenton prosesinin Fe^{3+} koagülasyonuna göre % 20 daha etkin olduğunu ayrıca Fenton prosesinin % 79 KOİ giderim verimi ile Fenton oksidasyonu ve % 66 KOİ giderim verimine sahip Fe^{3+} koagülasyonunu içerdiğini göstermiştir. Renk gideriminde ise

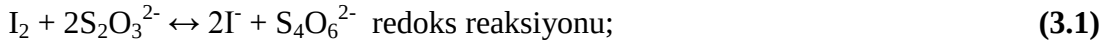
Fenton oksidasyonu Fe^{3+} koagülasyonundan 5.6 kat daha verimli bulunmuştur. Oksidasyon süresi ve karıştırma hızının renk giderim verimi üzerinde önemli etkisi olmadığı, KOİ gideriminin ise zamanla arttığı belirlenmiştir. Fenton reaktifinin yüksek dozlarda ilavesinin hem renk hem de KOİ giderimini etkin bir şekilde sağladığı, daha düşük dozlarda ise sadece renk gideriminin sağlandığı tespit edilmiştir.

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

3.1.1. Yükseltgenme – indirgenme reaksiyonlarının genel prensipleri

Kimyasal oksidasyon, serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin, diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanmaktadır. Oksidasyona uğrayan element bir bileşik içinde ise bu bileşik için de oksitlenmiş terimi kullanılmaktadır. Kimyasal indirgenme, oksidasyonun tersine, oksidasyon düzeyinin indirilmesi ile sağlanmaktadır. Yükseltgenme indirgenme olayları oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonları ile gerçekleşmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Bir redoks reaksiyonu iki yarı reaksiyondan oluşmaktadır. Bunlar oksidasyon yarı reaksiyonu ve redüksiyon yarı reaksiyonu olup, bu reaksiyonlar mutlaka birlikte oluşmaktadır. Örneğin;



yarı reaksiyonlarından oluşmaktadır. Yarı reaksiyonlarda elektron alan indirgenmekte ve oksitleyici adını almaktadır. Elektron veren ise oksitlenmekte ve indirgeyici adını almaktadır. Redoks reaksiyonlarının oluşabilirliği ve reaksiyon yönleri termodinamik esaslar çerçevesinde ve serbest enerji kavramından yararlanılarak belirlenmektedir. Reaksiyonun serbest enerji değişimi (ΔG_r);

$$\Delta G_r^\circ = (\sum n_i \Delta G_i^\circ)_{\text{ürünler}} - (\sum n_i \Delta G_i^\circ)_{\text{reaktanlar}} \quad (3.4)$$

formülüyle hesaplanmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Organik maddelerin oksidasyon tanımı ise, reaksiyonların karmaşıklığı, elektron alışverişinin ve oksidasyon düzeylerinin tam olarak belirlenememesi dolayısıyla daha güçtür. Bu konuda çeşitli yaklaşımlar mevcuttur. Bu yaklaşımlardan biri Pauling

kuralıdır. Bu kurala göre; kovalent bağa sahip, yapısı tanımlı bir bileşikte, herhangi bir atomun yükü elektronegativiteler esas alınarak belirlenmektedir. Buna göre kovalent bağ oluşturan elektron çiftinin yük olarak tamamının, bağ oluşturan iki atomdan elektronegatifliği daha fazla olana ait olduğu kabul edilir. Dolayısıyla elektronegatifliği büyük olan atom bir elektron kazanmış olduğundan eksi değerlik almakta, küçük olan ise bir elektron kaybettiğinden artı değerlik kazanmış olmaktadır.

3.1.2. Elektrot potansiyelleri

Oksidasyon redüksiyon yarı reaksiyonlarının potansiyelleri E_{oks} ve E_{red} şeklinde gösterilmektedir. Bir pilin elektrot potansiyeli, E_{pil} ;

$$E_{pil} = E_{oks} + E_{red} \quad (3.5)$$

ifadesi ile hesaplanmaktadır. Yarı reaksiyon potansiyeli, reaksiyonun elektrot yüzeyinde gerçekleşmesi sonucu elektrot ve çözelti arasında yük farklılaşması dolayısıyla bir potansiyel farkı oluşması sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu potansiyel iki farklı iletkenin (metal elektrot ve çözelti) temas yüzeyleri arasındaki potansiyel farklarının yarattığı potansiyel atlamalarının toplamından oluşmaktadır. Bu potansiyel ilgili reaksiyonun elektrot potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Elektrot potansiyeli her yarı reaksiyonun enerjisine karşılık gelmekte ve o yarı reaksiyonun bir karakteristiği olma özelliğini taşımaktadır. Bir yarı reaksiyonun potansiyeli, hiçbir yarı reaksiyon tek başına oluşamayacağı için, mutlak olarak belirlenmemektedir. Bu nedenle bir yarı reaksiyonun elektrot potansiyeli, potansiyeli sıfır kabul edilen bir yarı reaksiyonu referans alınarak belirlenmektedir. Referans reaksiyon olarak,



reaksiyonu kabul edilmiştir. Bu referans yarı reaksiyon hidrojen iyonunun hidrojen gazına redüksiyonu reaksiyonudur ve bu yarı reaksiyonun elektrot potansiyeli $E=0$ kabul edilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Bir yarı reaksiyonun referans elektroda (hidrojen elektrodu) göre belirlenmiş elektrot potansiyeline “standart elektrot potansiyeli” adı verilmektedir. Standart elektrot potansiyellerinin belirlenmesi için 1953 yılında IUPAC bir esas kabul etmiştir. Buna

göre bir yarı reaksiyonun indirgenme yönündeki potansiyeli standart elektrot potansiyeli olarak kabul edilmektedir. Standart şart değerleri yaygın olarak 1 atm ve 25°C için verilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Yarı reaksiyonlarda transfer edilen elektron sayıları ($E_{pil} = E_{oks} + E_{red}$ ve E_{pil} için her iki reaksiyonda da eşit) redoks potansiyelini etkilememektedir. Çünkü akım için oluşan reaksiyon esastır. Ancak transfer edilen elektron sayıları redoks stokiyometrisi ΔG değerini etkilemektedir. Bu nedenle iki yarı reaksiyonun toplamı ile elde edilen reaksiyonun E değeri ΔG toplamlarından gidilerek hesaplanabilmektedir. Eğer iki yarı reaksiyon elektron sayıları olarak eşit ve dengede, yani bir pil oluşturuyorsa yarı reaksiyonların E değerleri toplanabilmektedir. $\Delta G = -nFE$ ifadesinde ΔG ve E ters işaretlidir. Dolayısıyla E değeri pozitif olan reaksiyon kendiliğinden gerçekleşebilmektedir. E değeri büyük olan reaksiyonu gerçekleştiren madde E değeri küçük olan reaksiyonu gerçekleştiren maddeye göre daha güçlü oksitleyicidir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Serbest enerji ve elektrot potansiyeli arasındaki ilişki,

$$\Delta G = -nFE \quad (3.7)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Burada;

n : transfer olan elektron sayısını,

F : Faraday sabitini (96500 coulomb/ekivalen veya 23060 kal/volt-ekivalen)

olarak ifade etmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Serbest enerji ve elektrot potansiyellerinin standart şartlar dışındaki şartlarda değerleri,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (3.8)$$

denklemini hesaplanmaktadır. Burada;

R : gaz sabitini,

T : mutlak sıcaklığı, (°K)

Q : reaksiyonun denge sabitini

ifade etmektedir. Denklem (3.8)'deki bütün terimler $(-nF)$ ile bölünürse;

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.9)$$

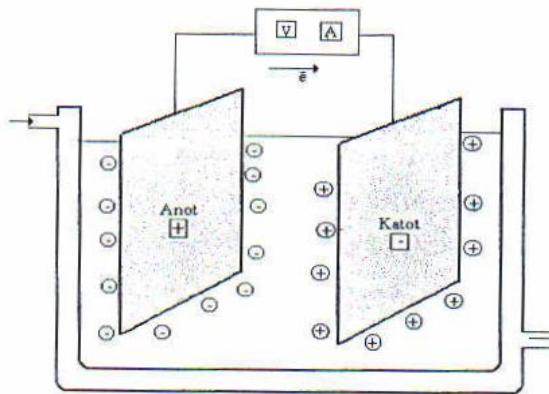
elde edilmekte ve bu denkleme Nernst denklemi adı verilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Elektron aktivitesi;

$$pe = -\log(e^-) \quad (3.10)$$

olarak tanımlanmakta ve bir çözeltideki elektronların kullanılabilirliğinin bir göstergesi şeklinde ifade edilmektedir. Oksidasyon redüksiyon reaksiyonlarında elektron miktarının reaksiyon bileşenleri cinsinden ifade edilmesinde kullanılmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

3.1.3. Piller ve elektrotlar

Elektrokimyasal pil (galvani pili) kimyasal reaksiyon sonucu elektrik akımı oluşturan pillere verilen genel isimdir. Bütün galvani pilleri oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. Oksidasyon, yani elektronların verildiği yarı reaksiyonun olduğu elektrot anot adını almaktadır. Elektronların verilmesi ile (-) yük taşıyan anotta biriken (+) yükler, katotta (+) yüklerin harcanmasıyla dengelenerek çözeltide elektronötralliyeti sağlamaktadır. Yüklerin dengelenmesi elektrolitin iyonlarının hareketi dolayısıyla elektriği iletmesi ile sağlanmaktadır. Burada anot görevi gören elektrot çözünerek harcanmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Şekil 3.1 elektrokimyasal bir hücrenin şematik görünüşünü göstermektedir (Uygun, 2003).



Şekil 3.1 : Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü

Pillerin temel elemanları olan elektrotlar çalışma şekillerine göre sınıflandırılmaktadır. Bir metal elektrot çözeltide kendi iyonları ile tersinir olan bir reaksiyon veriyorsa bu tip elektrotlara birinci sınıftan elektrot adı verilmektedir. Bu elektrodun potansiyeli çözeltideki katyonun aktivitesine (konsantrasyonuna) bağlıdır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Amalgam elektrotlar metal alaşım (metal-civa alaşımı) elektrotlar da bir cins metal elektrottur. Bir metal elektrot, bu metalin az çözünen bir tuzu ile kaplı ise ve daldırıldığı elektrolit bu az çözünen tuza doymun olup, aynı zamanda bu tuzun anyonuna sahip ancak çok çözünen bir tuzu da içeriyorsa bu tür elektrotlara ikinci sınıftan elektrotlar adı verilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Bu elektrotlar hem anyona hem de katyona göre tersinirdir. Kalomel elektrodu ikinci sınıftan elektrotlara bir örnektir. Üçüncü sınıf elektrotlar inert bir iletken üzerinde doymuş gazların oluşturduğu elektrotlar olup; bunlara gaz elektrotlar adı da verilmektedir. Hidrojen elektrodu üçüncü sınıf elektrotlara bir örnektir. Dördüncü sınıf elektrotlar çözelti ile ne anyon ne de katyon alışverişinde bulunmakta sadece elektron alışverişini sağlamaktadır. Bu tip elektrotlara redoks elektrotları da denmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Platin elektrotlar en sık kullanılan redoks elektrotlarıdır. Bir platin elektrot II ve III değerlikli demir iyonları içeren bir çözeltiye daldırıldığında,



reaksiyonu ile platin elektrottan elektronlar Fe^{3+} iyonlarına katılmakta, elektrot (+) yüklenmekte ve çözelti anyonlarını çekerek bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu potansiyelin değeri çözeltideki Fe^{2+} ve Fe^{3+} konsantrasyonlarına bağlıdır ve bu değer bir hidrojen elektroda göre belirlenirse,

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right) \quad (3.12)$$

elde edilmektedir. Oluşan bu reaksiyon tersinir olup; hidrojen elektrodu yerine potansiyeli hidrojen elektrottan daha yüksek bir elektrot kullanılırsa,



şeklinde tersine dönmekte ve akım yönü değişmektedir. Yani elektrotta hem oksidasyon hem de redüksiyon reaksiyonları oluşabilmektedir. Bu nedenle bu elektrotlara redoks elektrotları adı verilmektedir. Redoks reaksiyonlarının çözeltideki diğer iyonlardan da etkilenebilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Bir pilde reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmiyorsa (spontane olmayan reaksiyon) dışarıdan enerji verilerek oluşturulabilmektedir. Dışarıdan akım verilerek oluşturulan piller elektrolitik pil adını almaktadır. Elektroliz olayı çözeltideki iyonların elektrotlarda element olarak açığa çıkmalarıdır. Elektrolizde örneğin metal iyonları bulunan çözeltelerde metaller elektrotta (katot) metalik hale geçerek birikmektedir. Bu işlem daha çok elektrolitik piller şeklinde dışarıdan akım uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Elektroliz ile ilgili temel esaslar Faraday tarafından iki kanun ile tanımlanmıştır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

I. Faraday kanunu, bir pilde elektrotlarda çözünen veya açığa çıkan madde miktarı geçen elektrik miktarı ile orantılıdır diye ifade edilmektedir.

$$m = k.Q^* \quad (3.14)$$

Burada;

m: madde miktarını,

Q^* : elektrik miktarını,

k: orantı sabitini

ifade etmektedir. Elektrik miktarı Q^*

$$Q^* = I.t \quad (3.15)$$

olduğundan sonuç olarak,

$$m = k.I.t \quad (3.16)$$

eşitliği elde edilmektedir. Burada ise;

I: akım şiddetini,

t: zamanı göstermektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

II. Faraday kanunu, aynı miktarda elektrik ile çözünen veya açığa çıkan farklı maddelerin miktarları bu maddelerin eşdeğer ağırlıkları ile orantılıdır şeklinde ifade edilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

3.1.4. Anlık ve ortalama akım verimi

Organik kirleticilerin anot oksidasyonu için gerekli potansiyel genelde yüksektir. Bu nedenle H₂O'nun elektrokimyasal oksidasyonu sonucu O₂ oluşumu bir yan reaksiyon olarak gerçekleşmektedir. Elektroliz sırasında organik türlerin sulu ortamda varlığında veya yokluğunda, O₂ akış hızını (V_{O2}) ölçerek, t anında mevcut oksidasyon için bir anlık akım verimi tanımlanabilmektedir (Rajeshwar, 1997).

$$ICE = \frac{(V_{O_2} - V_{O_2,org})}{V_{O_2}} \quad (3.17)$$

Diğer bir deyişle, elektroliz sırasında akımın tümü organik maddelerin oksidasyonu için kullanılırsa, V_{O2, org} = 0 ve ICE = 1 olmaktadır. Elektroliz ürünleri elektrolit içinde çözünür olduğunda, ICE aynı zamanda kimyasal oksijen ihtiyacından

$$ICE = \frac{[(KOİ)_t - (KOİ)_{t+\Delta t}]F.V}{8.I.\Delta t} \quad (3.18)$$

ifadesi kullanılarak da hesaplanabilmektedir. Burada;

KOİ_t : t zamanında kimyasal oksijen ihtiyacını,

KOİ_{t+Δt} : t + Δt zamanında kimyasal oksijen ihtiyacını,

V : elektrolit hacmini, litre

F : Faraday sabitini,

I : akımı, A

göstermektedir (Rajeshwar, 1997). ICE hesabı için metot seçimi elektroliz ürününün çözünürlüğüne bağlı olup; eğer elektrolitik ürünler elektrolit içinde çözünür ise sadece KOİ metodu kullanılmaktadır (Manisankar ve diğ., 2004).

Eğer ICE, zamanın bir fonksiyonu olarak çizilip, eğrinin altındaki alan integre edilirse ve sonuç toplam zamana (t) bölünürse (ICE'nin 0 olduğu noktaya kadar)

$$EOI = \frac{\int_0^{\tau} ICE dt}{t} \quad (3.19)$$

ortalama akım verimi (EOI) elde edilmektedir ve EOI organik türlerin elektrokimyasal oksidasyonunun kolaylığı hakkında niceliğe bağlı bir fikir vermektedir. Bu değerin büyüklüğü, türlerin kolay okside olabilirliğinin bir ölçüsüdür. Diğer bir ifade ile artan EOI ile kolay okside olabilirlik artmaktadır (Rajeshwar, 1997).

3.2. Elektrokimyasal Proseslerin Türleri

3.2.1. Elektrokoagülasyon

3.2.1.1. Elektrokoagülasyonun tanımı

Elektrokoagülasyon; atıksuda iyon oluşturmak üzere elektrotları kullanan, birçok kimyasal ve fiziksel prosesleri içeren karmaşık bir prosestir. Elektrokoagülasyon prosesinde koagülasyonu sağlayacak iyonlar yerinde üretilmektedir. Bu proses;

- elektrolitik oksidasyon esnasında çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu,
- kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması,
- destabilize olmuş partiküllerin flokları oluşturmak üzere yumaklaşması

olmak üzere 3 adımı kapsamaktadır (Mollah ve diğ., 2004). Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması;

- kurban anodun oksidasyonu sonucu oluşan iyonların etkileşimi ile çift tabakanın etrafındaki yüklü türler tarafından bastırılması sağlanmaktadır.
- sudaki mevcut iyonik türlerin yük nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt yüklü iyonlar ile sağlanmaktadır.
- son olarak da flok oluşumu

şeklinde gerçekleşmektedir (Mollah ve diğ., 2004). Bunların dışında elektrokoagülasyon pilinde,

- atıksuda bulunan kirleticilerin katodik indirgenmesi,

- koloidal partiküllerin koagülasyonu,
- çözeltideki iyonların elektroforetik göçü,
- elektrotlarda oluşan O₂ ve H₂ kabarcıkları ile koagüle olmuş partiküllerin elektroflotasyonu,
- metal iyonlarının katotta indirgenmesi,
- diğer elektrokimyasal ve kimyasal prosesler,

gibi fiziko-kimyasal prosesler de meydana gelebilmektedir (Mollah ve diğ., 2004).

Basit bir elektrokoagülasyon pili, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Dış bir güç kaynağından bir güç uygulandığı zaman anot oksidasyona, katot redüksiyona uğramaktadır. Bu durumda anot elektrokimyasal olarak çözünecek ve katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. M metali ile anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar;

Anotta:

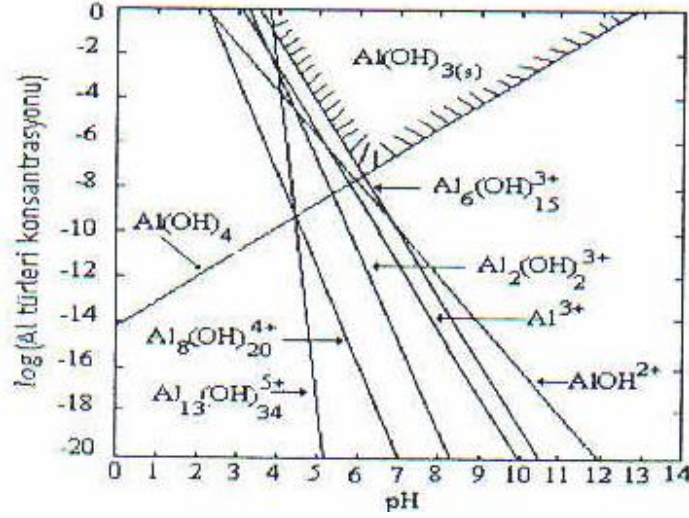


Katotta:



şeklinde özetlenebilmektedir (Mollah ve diğ., 2004).

Alüminyum elektrot kullanıldığında, Al³⁺ iyonları hidroliz ile Al(H₂O)₆³⁺, Al(H₂O)₅OH²⁺, Al(H₂O)₄(OH)²⁺ oluşturmakta ve hidroliz ürünleri geniş bir pH aralığında Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, Al(OH)₄⁻, Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₇(OH)₁₇⁴⁺, Al₈(OH)₂₀⁴⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺, Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺ gibi birçok monomerik ve polimerik hidrokso kompleks türleri oluşturmaktadır (Mollah, 2004). Bu türlerin pH'ya bağlı olarak değişimi Şekil 3.2'de verilmiştir (Uygun, 2003).



Şekil 3.2 : Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi

Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH'da Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ gibi türlerdir. Bunlar uygun pH değerlerinde önce $Al(OH)_3$ 'e (Denklem 3.25) ve sonuçta $Al_n(OH)_{3n}$ 'e (Denklem 3.26) polimerleşmektedir (Mollah ve diğ., 2001). Alüminyum elektrot kullanıldığında;

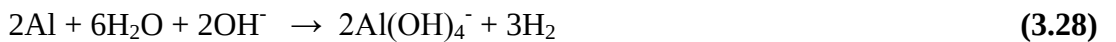
Anotta:



Katotta:



reaksiyonları meydana gelmektedir (Mollah ve diğ., 2001). Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilmektedir. $Al(OH)_4^-$, katodun kimyasal olarak H_2 ile birlikte yüksek pH'larda oluşan OH^- iyonları tarafından kuşatılması sonucu,



reaksiyonu uyarınca oluşmaktadır (Alinsafı ve diğ., 2005). Dimerik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 3.3'de gösterilmiştir (Mollah ve diğ., 2001).

Mekanizma II

Anotta:



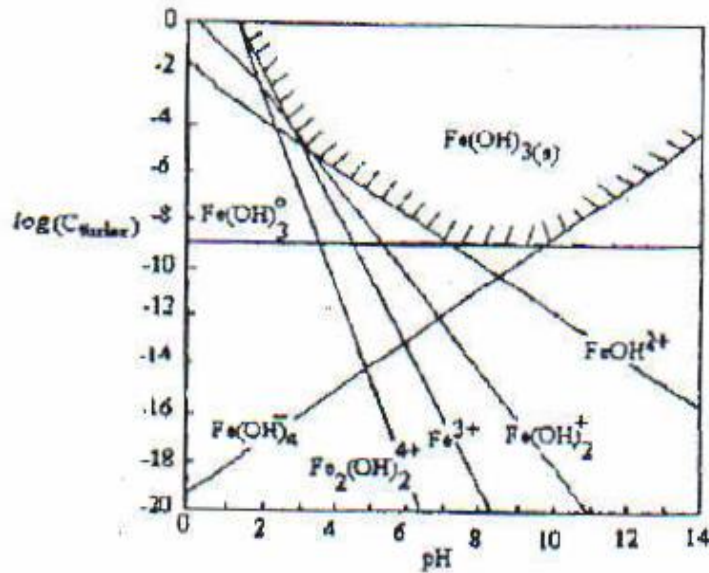
Katotta:



Toplamda:



şeklindedir (Mollah ve diğ., 2001).



Şekil 3.4 : Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi

3.2.1.2. Elektrokoagülasyon tekniğinin avantaj ve dezavantajları

Elektrokoagülasyon hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli bir potansiyele sahiptir. Yerinde üretilen metal hidroksitlerin mineral yüzeyine adsorplanma eğiliminin kimyasal olarak eklenen metal tuzlarına göre çok daha yüksek olması nedeniyle elektrokoagülasyon etkin bir arıtma teknolojisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği ekipmanlar (reaktörler) basit sistemler olup istenilen boyutta dizayn edilebilmektedir. Söz konusu reaktörlerin işletimi kolaydır. Başlangıç maliyeti ve işletme maliyetleri

düşüktür. Uygulamada kimyasal ilavesi yapılmamaktadır. Düşük akım gerektirmekte ve küçük kolloidal partikülleri etkin bir şekilde destabilize edebilmektedir. Minimum seviyede çamur oluşmaktadır. Oluşan çamur temel olarak metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir (Mollah ve diğ., 2001). Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasında en küçük yüklü partiküller bunların hareket etmesine neden olan elektrik alan sayesinde koagüle olma eğilimi gösterdiğinden bu arıtma yöntemi kolloidal partiküllerin etkin bir şekilde giderimini mümkün kılmaktadır (Mollah ve diğ., 2004).

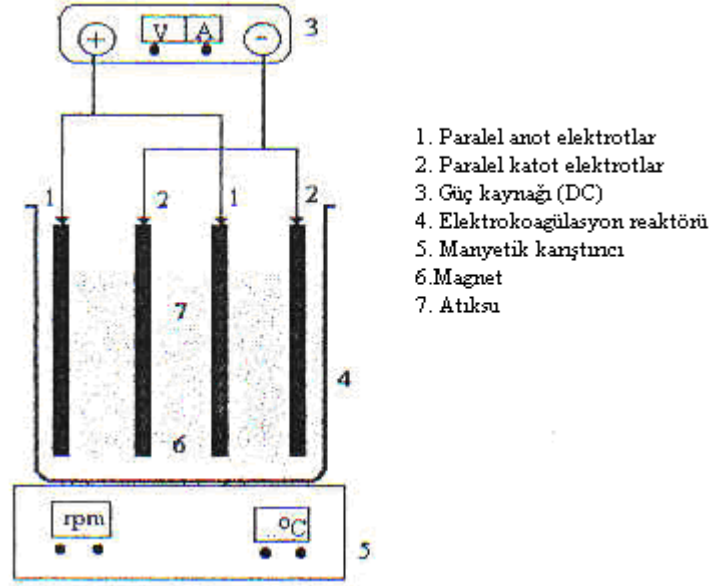
Elektrokoagülasyon ile oluşturulan floklar kimyasal koagülasyonda oluşturulan floklara benzemekle birlikte daha az su ihtiva eden, daha kararlı ve büyük yapıya sahiptir. Bu nedenle arıtılmış sudan filtrasyon ile hızlı bir şekilde ayrılabilir. Ayrıca elektrokoagülasyon metodu ile arıtılan atıksular daha az toplam çözünmüş katı içeriğine sahiptir. Eğer suyun yeniden kullanımı söz konusu ise bu düşük toplam çözünmüş katı içeriği daha düşük su geri kazanım maliyeti gerektirecektir. Elektrokoagülasyon pilindeki elektrolitik prosesler elektriksel olarak kontrol edilmekte bu yüzden daha az bakım gerektirmektedir (Mollah ve diğ., 2001).

Elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Kurban elektrotlar oksidasyonun bir sonucu olarak atıksu içerisine çözünmektedir. Bu yüzden periyodik olarak değiştirilmelidir. Organik bileşik gideriminde atıksuda Cl^- iyonları bulunması durumunda bazı toksik klorlu organik bileşikler oluşabilmektedir. Hümik ve fulvik asit içeren atıksularda THM (trihalometan) oluşumu gözlemlenmektedir. Atıksularda fenol, algal metabolik ve parçalanma ürünleri olması durumunda ise klor kötü tat ve kokulara sebep olabilmektedir. Katotta elektrokoagülasyon pilinin performansını olumsuz yönde etkileyecek bir geçirimsiz oksit tabakası oluşabilmektedir. Ayrıca elektrik maliyetinin yüksek olduğu yerlerde elektrokoagülasyon sisteminin işletme maliyeti de yüksek olacaktır (Mollah ve diğ., 2004).

3.2.1.3. Elektrokoagülasyonda kullanılan reaktör tipleri

Elektrokoagülasyon performansının iyileştirilmesi için elektrot polaritesinin zaman zaman değiştirilmesi gerekebilir. Performans artırımı tek kutuplu elektrokoagülasyon pillerinin paralel veya seri bağlanması sonucu elde edilen farklı

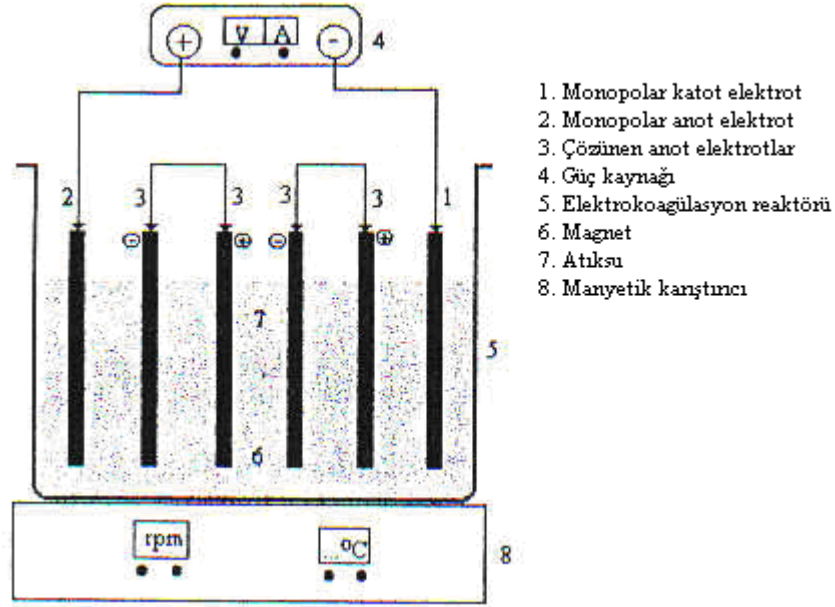
reaktör tipleri ile de sağlanabilmektedir. Çift anot ve katottan ibaret olan paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 3.5’de görülmektedir (Mollah ve diğ., 2004).



Şekil 3.5 : Paralel Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

Şekil 3.5’den de görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Söz konusu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden elektrokoagülasyon reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanıp, dijital olarak okunabilmektedir. Elektrokoagülasyon reaktörlerindeki iletken metal plakalar “harcanan elektrotlar” olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi sonucu anodun çözünme potansiyeli düşmekte ve katodun pasivasyonu minimize olmaktadır (Mollah ve diğ., 2004).

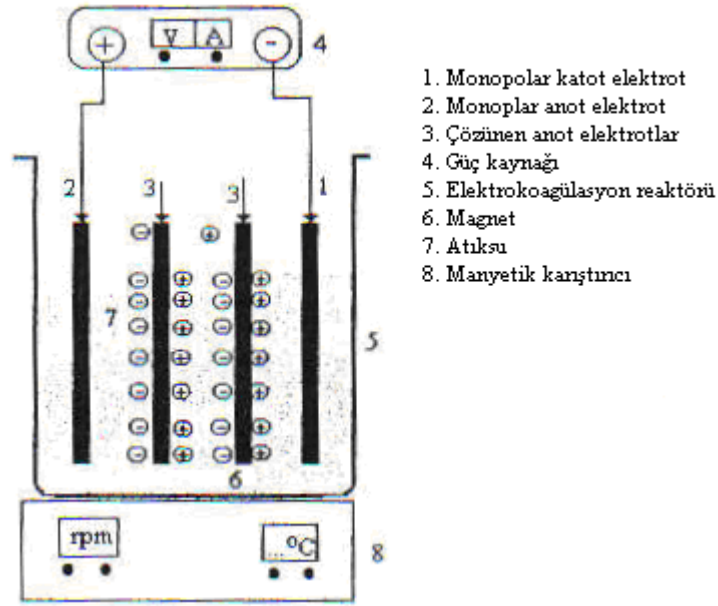
Tek kutuplu elektrotların seri bağlanması ile Şekil 3.6’da gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü elde edilmektedir (Mollah ve diğ., 2004). Bu seri bağlanma şeklinde her bir tükenen veya çözünen elektrot çiftleri birbirine ve monopolar anot ve katot elektrotlar ise bir güç kaynağına bağlanmaktadır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır (Mollah ve diğ., 2004).



Şekil 3.6 : Seri Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

Seri bağlı elektrotların kullanıldığı sistemlerde 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 (Mollah ve diğ., 2004).

Elektrotların paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanması ile oluşturulan reaktör tipi ise Şekil 3.7’de verilmiştir. Bu düzenlemede bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmektedir. Bu reaktör düzeni basit olup, kullanım sırasında bakımı kolaylaştırmaktadır. Reaktördeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır (Mollah ve diğ., 2004).



Şekil 3.7 : Dipolar Elektrotların Paralel Bağlandığı Elektrokoagülasyon Reaktörü

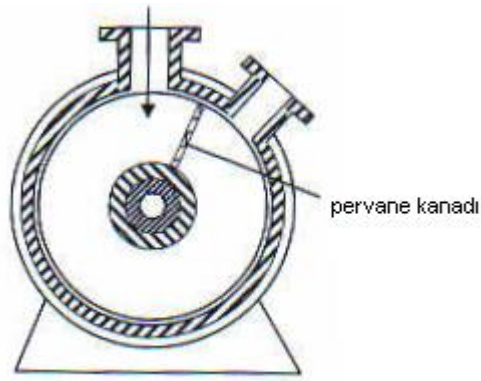
Elektrot plakalarının yerleşim şekline bağlı olarak elektrokoagülasyon reaktörü yatay veya dikey olabilmektedir. Elektrokoagülasyon sisteminin basit olması için elektrot plakaları genellikle çift kutuplu modda düzenlenmektedir. Plakalar arası boşluklardan su akışı çoklu kanallarla veya tek kanal ile sağlanabilmektedir (Chen, 2004). Şekil 3.8 tekli (a) ve çoklu (b) kanallardan su akışını göstermektedir (Chen, 2004).



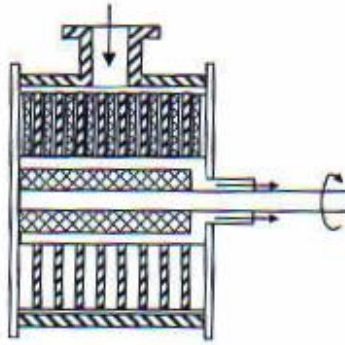
Şekil 3.8 : Tek ve Çoklu Kanallardan Su Akışı

Çoklu kanal sistemi basit bir sistem olmakla birlikte her kanaldaki akış hızı oldukça küçüktür. Elektrot yüzey pasivasyonunun minimize edilemediği zamanlarda tek kanal akışı kullanarak akış hızını artırmak tavsiye edilmektedir (Chen, 2004).

Su arıtımı için Şekil 3.9’da gösterilen silindirik dizayn kullanılabilmektedir (Chen, 2004). Bu sistemde askıda katı maddeler sudan etkin bir şekilde giderilmektedir. Alternatif bir silindirik dizayn Şekil 3.10’da gösterilmiştir (Chen, 2004). Silindirin merkezine su ve koagülanların iyi bir karışım oluşturmak üzere bir araya geldiği bir venturi yerleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon reaktörü hem sürekli hem de kesikli modda işletilebilmektedir. Elektrokoagülasyon ünitesinden sonra çamur giderim ünitesi yer almaktadır. Çamur giderim prosesi ise bir sedimentasyon veya flotasyon ünitesi şeklinde olabilmektedir (Chen, 2004).

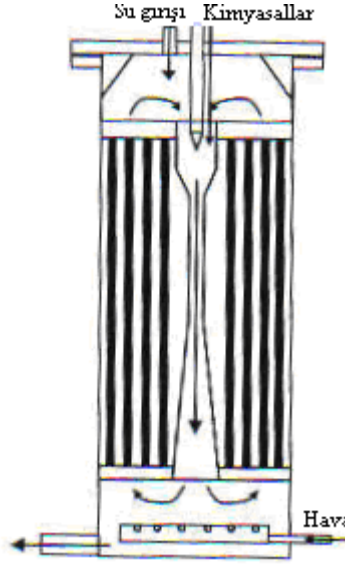


a) Üstten görünüş



b) Yandan görünüş

Şekil 3.9 : Silindirik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Ünitesi



Şekil 3.10 : Alternatif Silindirik Dizayn

3.2.1.4. Elektrokoagülasyonu etkileyen faktörler

Elektrokoagülasyon uygulamasında proses verimi üzerinde rol oynayan parametreler akım yoğunluğu veya yük yükleme, ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması, pH, sıcaklık olarak sıralanmaktadır. Bu parametrelerin elektrokoagülasyon uygulamasındaki etkileri aşağıda özetlenmiştir.

Akım yoğunluğu veya yük yükleme

Elektrokoagülasyon sisteminde akım miktarı elektrotlardan çözünen Al^{3+} veya Fe^{2+} iyonlarının miktarını belirlemektedir. Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğer kütle 335.6 mg/(A saat), demir için ise bu değer 1041 mg/(A saat)'tir. Büyük akım değerleri küçük bir elektrokoagülasyon ünitesini ifade etmektedir. Çok büyük akım değeri kullanıldığında elektrik enerjisinin suyun ısıtılması için kullanılma olasılığı oldukça yüksektir. Daha önemlisi, çok büyük akım yoğunluğu değeri akım veriminde önemli bir düşüşe sebep olmaktadır. Elektrokoagülasyon sisteminin uzun süre bakım gerektirmeden kullanılabilmesi için akım yoğunluğu değerinin 20–25 A/m² arasında olması önerilmektedir. Akım yoğunluğu seçimi yüksek akım verimi sağlamak üzere pH, sıcaklık ve debi gibi diğer işletme parametreleri ile birlikte yapılmalıdır. Akım verimi Al elektrot için % 120–140 iken Fe elektrot için % 100 civarındadır. Alüminyumda akım veriminin % 100'ün üzerinde olması özellikle ortamda Cl^- iyonları mevcut iken çukur korozyon etkisi nedeniyledir. Akım verimi akım yoğunluğunun yanı sıra anyonların türüne de bağlıdır (Chen, 2004).

Arıtılan suyun kalitesi üretilen iyonların miktarına (mg) veya yük yüklemesine bağlıdır. Akım yoğunluğu veya yük yüklemesi değerleri deneysel olarak bulunabilmektedir. Her deneysel çalışmada gerekli kritik bir yük yüklemesi değeri vardır. Yük yüklemesi kritik değere geldiğinde çıkış suyu kalitesi daha sonraki akım artışlarında önemli bir gelişme göstermeyecek demektir (Chen, 2004).

Ortamda NaCl bulunması

Elektrokimyasal prosesler için çözeltinin iletkenliği önemli bir faktördür. Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin iletkenliği elektrolit çözeltisinin tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Oldukça yüksek iletkenlik, yüksek çözünürlük, düşük klorür maliyeti ve aktif klorun güçlü oksitleme özellikleri nedeniyle destekleyici elektrolit ve elektrokimyasal prosesler için klorür reaktantının bir kaynağı olarak genellikle NaCl ilave edilmektedir (Kim ve diğ., 2002).

Klorür iyonlarının ortamda bulunan HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi anyonların olumsuz etkilerini önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Karbonat ve sülfat iyonları elektrot yüzeyinde izole bir tabaka oluşturacak şekilde Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonlarının çökmesine neden olmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrotlar arası potansiyeli oldukça artırmakta ve akım veriminde düşüş gözlenmektedir. Su arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin normal bir şekilde yürütülebilmesi için ortamda bulunan anyonların % 20'sinin klorür iyonu olması önerilmektedir. Ayrıca NaCl ilavesi iletkenliği artırdığı için güç tüketimini azaltmaktadır (Chen, 2004). Yürütülen bir çalışmada sisteme elektrolit olarak 400 mg/L NaCl ilavesinin iletkenliği 11 kat artırdığı tespit edilmiştir (Golder ve diğ., 2005). Elektrokimyasal olarak üretilen klor su dezenfeksiyonu için de oldukça etkili olmaktadır (Chen, 2004). Vlyssides ve arkadaşlarına göre çözelti içinde klorür iyonları bulunduğunda bu iyonların anodik deşarjından meydana gelen ürünler Cl_2 ve OCl^- dir. OCl^- kendi başına atıksudaki organik molekülleri oksitleme kabiliyetine sahip olan, güçlü bir oksidandır. Bu nedenle eklenen NaCl sadece iletkenliği artırmamakta aynı zamanda güçlü oksitleyicilerin oluşumuna da katkı sağlamaktadır (Golder ve diğ., 2005).

pH

Su ve atıksu arıtımında elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği pH değeri sistem verimi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. pH elektrokoagülasyon esnasında oluşan metal hidroksitlerin çözünürlüğünü belirleyici bir parametredir.

Çok asidik ve bazik pH değerlerinde metal hidroksit çözünürlüklerinde belirgin artışlar meydana gelecek ve buna paralel olarak koagülasyona dayanan uygulamalarda yumak oluşumunda ciddi azalmalar gözlenecektir. Bu ise sistem veriminde belirgin düşüşlere neden olabilecektir. Buna karşın ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda;



reaksiyonları meydana gelmektedir (Chen, 2004). Bu reaksiyonlar uyarınca asidik pH'lar daha kuvvetli oksidan olan HOCl oluşumuna imkan tanıyacaktır. Nötr veya hafif alkali pH'larda ise OCl^- hakim tür olacaktır. Buna karşın çok yüksek pH'larda ($\text{pH} > 11$) OCl_3^- ve OCl_4^- oluşumları nedeniyle oksidasyon gücünde önemli düşüşler meydana gelecektir. Alüminyum elektrotların akım verimlerinin asidik veya alkali koşullarda nötr koşullara göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Arıtma performansı kirleticinin yapısına bağlı olmakla birlikte en iyi kirletici giderimi pH 7 civarında elde edilmektedir. Güç tüketimi ise iletkenlikteki değişim nedeniyle nötr pH'da daha yüksektir. İletkenlik yüksek olduğu durumlarda ise pH etkisi önemli olmamaktadır (Chen, 2004).

Elektrokoagülasyon ile arıtım sonrası çıkış suyunun pH'ı asidik atıksular için artma, alkali atıksular için azalma eğiliminde olması elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarından bir tanesi sayılabilmektedir. Asidik koşullarda pH'daki bu artışın nedeninin katotlarda oluşan hidrojen olduğu tespit edilmiştir (Vik ve diğ., 1984). Aslında hidrojen oluşumunun yanında anot yakınlığında Al(OH)_3 oluşumu da H^+ oluşturması nedeniyle pH'ı düşürmektedir. Ayrıca oksijen oluşum reaksiyonu da pH düşüşüne neden olabilmektedir.

Asidik atıksudaki pH artışının, hidrojen kabarcıklarının oluşumu sırasında CO_2 oluşumu, Al^{3+} ile diğer anyonların çökelti oluşturması ve H^+ oluşturan reaksiyonlar için dengenin sola kayması şeklinde izah edilmektedir. Alkali koşullardaki pH düşüşünün ise diğer katyonlarla hidroksit çöktirtilerinin oluşması ve Al(OH)_4^- oluşumu sonucu meydana geldiği düşünülmektedir (Chen, 2004).

Alüminyum elektrot kullanıldığında en iyi kirletici giderim veriminin nötr pH civarında elde edildiği tespit edilmiştir. Tekstil baskı ve boyama atıksuyu arıtımında, tekstil atıksuyunun alkali özellik göstermesi nedeniyle demir elektrot kullanımı alüminyuma göre daha iyi renk ve KOİ giderimi sağlamıştır (Chen, 2004).

Sıcaklık

Elektrokoagülasyon teknolojisi 100 yılı aşkın bir süredir var olmasına rağmen sıcaklığın bu teknoloji üzerindeki etkisi çok fazla araştırılmamıştır. Su arıtımında alüminyum elektrot kullanıldığında akım veriminin başlangıçta sıcaklık ile arttığı, 60°C’de maksimum akım verimine ulaşılması ile de artışın durduğu gözlenmiştir. 60°C’den sonraki sıcaklık artışları akım veriminde düşüşe neden olmaktadır. Sıcaklık ile akım veriminin artması elektrot yüzeyi üzerindeki alüminyum oksit tabakasının parçalanması sonucu aktivitenin artması nedeniyle gerçekleşmektedir. Sıcaklık çok yüksek iken elektrot yüzeyinde birikme eğilimi fazla olan flokların meydana gelmesi ile sonuçlanan gözenekli $Al(OH)_3$ oluşumu gerçekleşmektedir. Akım verimine benzer şekilde yağlı atıksuların arıtımı için güç tüketimi de 35°C’nin altında maksimum olmaktadır. Bu durum sıcaklığın akım verimi ve atıksuyun iletkenliği üzerindeki zıt etkileri ile açıklanmaktadır. Daha yüksek sıcaklık daha yüksek iletkenliğe neden olmakta ve dolayısıyla enerji tüketimi daha düşük olmaktadır (Chen, 2004).

Elektrot Malzemesi

Elektrokoagülasyonda kullanılan malzemeler genellikle alüminyum ve demirdir. Demir elektrot, halojen organik bileşikleri oksitlemede test edilmiş bir yeteneğe sahip olmasının yanında, tekstil endüstrisinde ve tuz içeriği yüksek atıksularda başarılı kullanımı ve elektrooksidasyon için diğer anot malzemelerine kıyasla daha düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilen bir elektrot malzemesidir (Bejankiwar, 2005).

Elektrotlar düzlem şeklinde yapılabilmektedir ve düzlem yüzeylerinin düzenli olarak durulanması faydalı olmaktadır. Verilen kirletici miktarının giderimi için gerekli olan metal iyonu miktarı bellidir ve genellikle atıksu arıtımı için demir, su arıtımı için alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Çünkü demir nispeten daha ucuzdur. Alüminyum plakalar atıksu arıtımında, Al^{3+} iyonunun yüksek koagülasyon verimi nedeniyle tek başına veya demir plakalarla kombinasyon halinde uygulama alanı

bulmaktadır. Suda önemli miktarda Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonları bulunuyorsa katot malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanılması tavsiye edilmektedir (Chen, 2004).

3.2.2. Elektroflotasyon

3.2.2.1. Elektroflotasyonun tanımı

Elektroflotasyon, kirleticileri suyun elektrolizi sonucu oluşturulan hidrojen ve oksijen gazlarının ince kabarcıkları ile su yüzeyine taşıyan basit bir prosestir. Bu nedenle katot ve anottaki elektrokimyasal reaksiyonlar sırasıyla hidrojen ve oksijen oluşum reaksiyonlarıdır. Elektroflotasyon ilk olarak 1904’de Elmore tarafından değerli minerallerin maden cevherlerinden flotasyonu için uygulanmıştır (Chen, 2004).

3.2.2.2. Elektroflotasyon tekniğinin avantaj ve dezavantajları

Elektroflotasyon daha çok mineral geri kazanımında kullanılmaktadır. Su ve atıksu arıtımında ise yağ ve düşük yoğunluklu katıların ayrırımı için en etkin prosestir. Elektroflotasyonun hurma yağı imalatı atıksuları, yağlı atıksular (veya yağ–su emülsiyonu), kok kömürü üretim atıksuları, maden atıksuları, yeraltı suları, gıda endüstrisi atıksuları, restaurant atıksuları, süt endüstrisi atıksuları ile birlikte kolloid partikülleri ve ağır metal içeren atıksuların ve daha birçok atıksuyun arıtımında etkili bir yöntem olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca siyanürlü çözeltilerden altın ve gümüş geri kazanımında da oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir (Chen, 2004). Deri atıksuyunda ise patojenik bakteri ve renk gideriminde elektroflotasyonun klasik koagülasyon metodundan daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Murugananthan ve diğ., 2004).

Flotasyon yönteminin verimi temel olarak üniform ve ince kabarcıkların oluşturulmasına bağlıdır. Bir flotasyon prosesinde ayırma verimi ise kabarcık boyutu ile çok yakından ilişkilidir. Bunun sebebi daha küçük kabarcıkların partikül tutunması için daha büyük yüzey alanı sağlaması şeklinde açıklanmaktadır. Elektroflotasyon ile oluşturulan kabarcıkların boyutları log-normal bir dağılım göstermektedir. Örneğin titanyum bazlı DSA (dimensionally stable anode) için kabarcıkların % 90’ından fazlası 15–45 μm aralığındadır. Bunun aksine DAF (çözünmüş hava flotasyonu) için tipik kabarcık boyutları 50 ile 70 μm arasında değişmektedir. Burns ve arkadaşları (1997), DAF için basıncın 635 kPa’dan 414

kPa'a düşmesi ile kabarcık boyutunun 46.4 μm 'den 57.5 μm 'ye yükseldiğini rapor etmiştir. Karıştırmalı flotasyon (impeller flotation) çok daha küçük gaz kabarcıkları oluşturmakla birlikte ince kabarcıkların kısa sürede daha büyük kabarcıkları oluşturmak üzere hızlı bir şekilde bir araya gelmesi sonucu etkin bir giderim sağlanamamaktadır. Tablo 3.1'de yağlı atıksuların arıtımı için farklı flotasyon prosesleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Bu tablodaki İK, OK ve F sırasıyla inorganik koagülanlar, organik koagülanlar ve flokülanları temsil etmektedir. Elektroflotasyonun çözünmüş hava flotasyonu, çökme veya karıştırmalı flotasyona göre daha avantajlı olduğu açıkça görülmektedir. İletkenlik düşük olduğunda elektroflotasyonun direkt olarak uygulanmasında büyük miktarda elektrik tüketilmektedir. Bu durumda sofr tuzu (NaCl) ilavesi tavsiye edilmektedir (Chen, 2004).

Tablo 3.1: Yağlı Atıksuların Arıtımında Ekonomik Parametreler (Chen, 2004)

Arıtma Tipi	Elektroflotasyon	DAF	Karıştırmalı Flotasyon	Çökme
Kabarcık boyutu (μm)	1-30	50-100	0.5-2	
Spesifik elektrik tüketimi (W/m^3)	30-50	50-60	100-150	50-100
Hava tüketimi (m^3/m^3) su		0.02-0.06	1	
Kimyasal koşullar	İK	OK+F	OK	İK+F
Arıtma süresi (dk)	10-20	30-40	30-40	100-120
Arıtılan su yüzdesi başına çamur hacmi	0.05-0.1	0.3-0.4	3-5	7-10
Yağ giderim verimi (%)	99-99.5	85-95	60-80	50-70
AKM giderim verimi (%)	99-99.5	90-95	85-90	90-95

3.2.2.3. Elektroflotasyonda kullanılan reaktör tipleri

Tipik bir elektroflotasyon sistemi; 2 elektrot, bir güç kaynağı ve bir çamur toplama ünitesinden meydana gelmektedir. Elektrotlar genellikle reaktörün tabanına veya tabanına yakın bir yere yerleştirilmektedir. Şekil 3.11'de bir elektroflotasyon reaktörü görülmektedir (Chen, 2004). Bu reaktörde anot tabana, paslanmaz çelik katot ise anodun 10–50 mm üzerine yerleştirilmiştir. Elektroflotasyon reaktörünün geometrisine bağlı olarak elektrotlar yatay veya dikey olarak yerleştirilebilmektedir. Yatay yerleştirme daha yaygın kullanılmaktadır (Chen, 2004). Böyle bir düzenleme

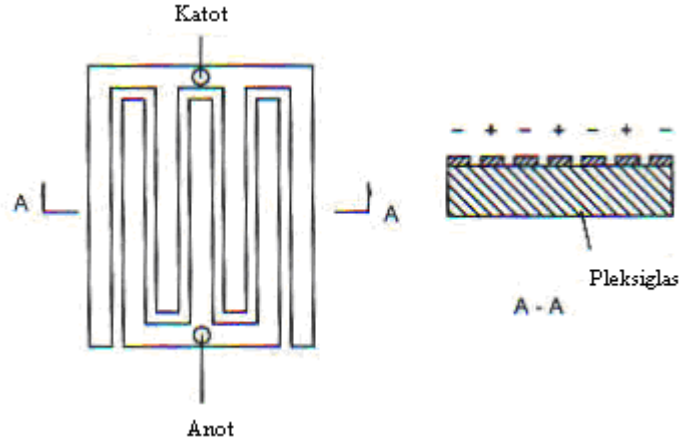
anodun en altında oluşturulan oksijen kabarcıklarının hızlı dispersiyonunu sağlayamamakta bu da flotasyon verimini etkilemektedir. Ayrıca atıksu iletkenliği düşükse, enerji tüketimi, üstteki katot ile dipteki anot arasındaki kısa devreyi önlemek üzere gerek duyulan elektrotlar arası mesafe nedeniyle yüksek olabilmektedir (Chen, 2004).



Şekil 3.11 : Elektroflotasyon İçin Klasik Elektrot Düzeni

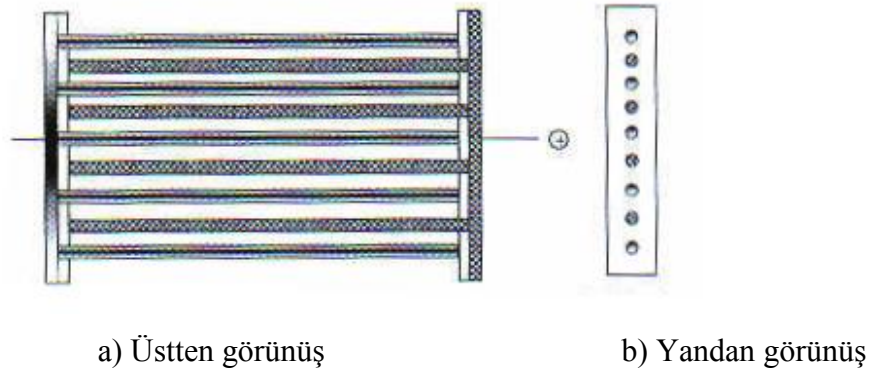
Chen ve arkadaşları (2002) anot ve katodun aynı düzleme yerleştirildiği farklı bir düzen denemiştir (Şekil 3.12). Bu düzen ile atıksuda oluşturulan küçük kabarcıkların hızlı dispersiyonu sonucu etkin bir flotasyon sağlanmıştır. Bu çalışmada hızlı kabarcık dispersiyonunun ince kabarcıkların oluşumu kadar önemli olduğu görülmüştür (Chen, 2004).

Klasik bir elektrot sisteminde sadece üstteki katot su akışı ile karşılaşmakta, dipteki anot akış ile direkt olarak etkileşime geçmemektedir. Bu nedenle anotta oluşturulan kabarcıklar, arıtılan atıksuyun içerisinde hemen dağılamamaktadır. Sonuç olarak bazı oksijen kabarcıkları büyük ama etkin olmayan kabarcıkları oluşturmak üzere bir araya gelmektedir. Bu durum sadece etkin olan küçük kabarcıkları azaltmamakta aynı zamanda daha önce oluşturulan flokların kırılma olasılığını artırmakta dolayısıyla da flotasyon verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Anot ve katot aynı seviyeye getirildiğinde elde edilen açık konfigürasyon hem anodun hem de katodun atıksu akışı ile direkt olarak karşılaşmasına neden olmaktadır. Bu yüzden her iki elektrotta oluşan kabarcıklar atıksu içerisinde hızlı bir şekilde dağılabilmekte ve flokların üzerine yapışmaktadır. Böylece yüksek bir flotasyon verimi elde edilmektedir (Chen, 2004).



Şekil 3.12 : Elektroflotasyon İçin Farklı Bir Düzen

Oldukça etkin bir düzen olan diğer bir elektrot düzeni Şekil 3.13’de gösterilmektedir (Chen, 2004).

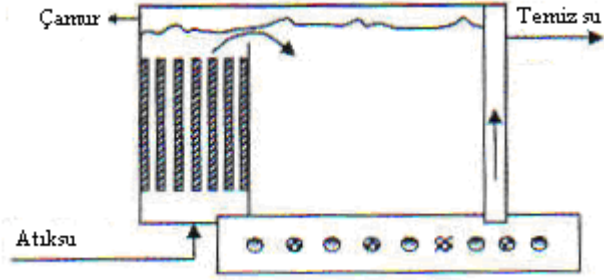


Şekil 3.13 : Elektroflotasyon İçin Alternatif Bir Düzen

Açık konfigürasyonun yağ ve askıda katıların flotasyonunda etkili olduğu kanıtlanmıştır. Elektrotlar arası küçük mesafenin kullanıldığı Şekil 3.12’deki düzende enerji korunumu da sağlanmaktadır. Elektroflotasyon prosesinde gerekli olan elektroliz voltajı temel olarak çözelti direncinin direnç potansiyel düşüşünden (ohmic potential drop) kaynaklanmaktadır. Bu durum özellikle iletkenliğin düşük ve akım yoğunluğunun yüksek olduğu durumlarda geçerlidir. Direnç potansiyel düşüşü elektrotlar arası mesafe ile orantılı olduğu zaman bu mesafenin azaltılması elektrolizin enerji tüketimini azaltma açısından çok büyük önem taşımaktadır. Klasik bir elektrot sisteminde alt ve üst elektrotlar arasında meydana gelen kısa devre

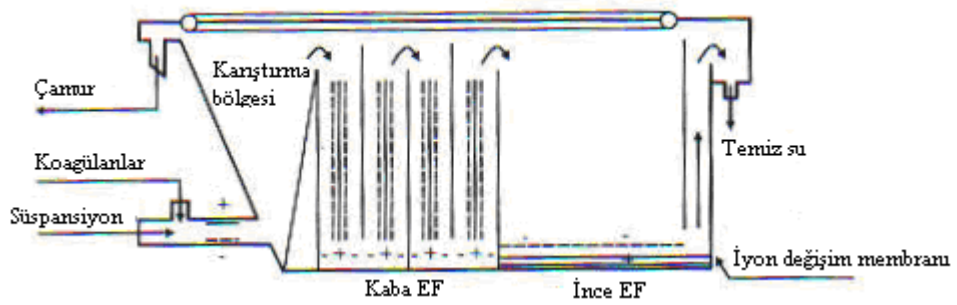
nedeniyle çok küçük mesafenin kullanılması teknik açıdan oldukça zor olmaktadır. Ancak Şekil 3.12 ve 3.13’de gösterilen elektrot sistemleri için elektrotlar arası mesafe 2 mm kadar küçük olabilmektedir (Chen, 2004).

Elektroflotasyon çoğu zaman elektrokoagülasyon veya kimyasal flokülasyon ile kombine bir şekilde kullanılmaktadır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 : Kombine Elektrokoagülasyon ve Elektroflokülasyon (Chen, 2004)

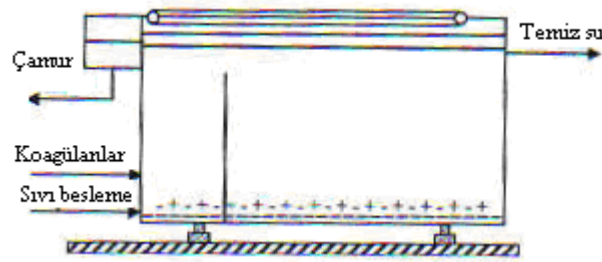
Flotasyondan önce kimyasalların atıksu ile iyi bir şekilde karışması için akışkan ortam kullanılmaktadır (Şekil 3.15). Bu dizayn katı faz ile koagülasyonun süspansiyon partikül yumakları oluşturmaya ve aynı zamanda oluşan flokların kırılmamasına imkan vermektedir. İnce dağılmış partiküllerin gideriminin sağlanması amacıyla elektroflotasyon 2 basamaktan oluşmaktadır (Chen, 2004).



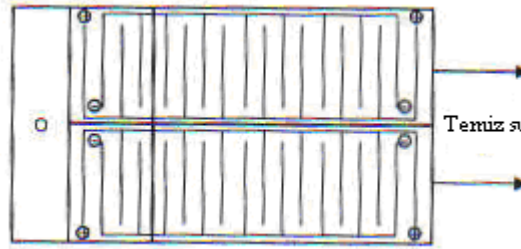
Şekil 3.15 : Akışkan Ortamlı Elektroflotasyon (Chen, 2004)

Elektroflotasyon ünitesinde bir iyon değişim membranının elektrotlar arasına yerleştirilmesi arıtılan suyun pH'nın kontrolü amacına hizmet etmektedir (Chen, 2004).

şekil 3.16'da gösterilen dizayn ise porselen ve fayans endüstrisinden kaynaklanan konsantre endüstriyel atıksuyunun arıtımı için test edilmiştir (Chen, 2004). Reaktör polipropilenden yapılmış olup, dikdörtgen bir şekilde tasarlanmıştır. Sistem 2 bölüme ayrılmıştır. Her bölüm ise daha sonra 2 hacme ayrılmıştır. Elektrotlar her bölme içine dikey olarak yerleştirilmiş ve dikdörtgen 1 mm kalınlığındaki düzlemlerden oluşmuştur. Katotlar paslanmaz çelikten, anotlar ise titanyum bazlı DSA tipi malzemeden (Ti/Ru–TiO₂) yapılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 3 mm olarak ayarlanmış ve doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Sistemin çıkış akımı 10 m³/saat ve spesifik güç tüketimi 0.2–0.4 kWsaat/m³ olarak sečilmiřtir (Chen, 2004).



a) Yandan görünüş



b) Üstten görünüş

şekil 3.16 : Tipik Bir Elektroflotasyon Ünitesi

Elektrot sistemi elektroflotasyon ünitesinin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Demir, alüminyum ve paslanmaz çelik ucuz ve kolay temin edilebilir malzemelerdir. Bu avantajlarına rağmen adı gečen malzemeler anodik olarak çözünmektedir. Çözünen elektrotlar da üretilen kabarcıklar ise oldukça büyüktür. Elektroflotasyon prosesinde en yaygın kullanılan çözünmeyen anotlar ise grafit ve kurşun oksittir. Bu malzemeler de ucuz ve kolay temin edilebilir niteliktedir. Ancak dayanıklılığın az

olması gibi bir dezavantajı vardır. Ek olarak, PbO₂ anotlarının kullanımı durumunda ise ikincil kirlilik meydana gelmesi ve oldukça toksik olan Pb²⁺ iyonlarının oluşma ihtimali söz konusudur. Bazı araştırmacılar ise Pt anotlar üzerinde çalışmıştır. Pt anotlar grafit ve kurşun oksitten çok daha kararlı olmalarına rağmen yüksek maliyetleri nedeniyle büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda kullanımı yaygınlaşamamıştır (Chen, 2004).

TiO₂–RuO₂ tipi DSA Beer tarafından keşfedilmiştir. Bu tip anotlar klor oluşumu için uygun bulunurken, ömürleri oksijen oluşumu için kısa bulunmuştur. Son 10 yıl içinde IrO_x bazlı DSA çok dikkat çekmiştir. IrO_x, RuO₂ ile kıyaslandığında 20 kat daha uzun ömre sahip olduğu görülmüştür. Ta₂O₅, TiO₂ ve ZrO₂ gibi maddeler de maliyeti azaltmak ve kaplama özelliğini artırmak üzere yardımcı olarak kullanılmaktadır. IrO_x–Ta₂O₅ kaplı titanyum elektrotlar elektroflotasyon prosesinde anot olarak etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak büyük miktarlarda olan IrO_x tüketiminin maliyeti artırması nedeniyle Ti/IrO_x–Ta₂O₅ elektrotlar geniş bir uygulama alanı bulamamıştır (Chen, 2004).

Son zamanlarda önem kazanan Ti/IrO_x–Sb₂O₅–SnO₂ anotları yüksek derecede elektrokimyasal kararlılığa ve oksijen oluşumu için iyi elektrokatalitik aktiviteye sahiptir (Chen, 2004).

Elektrot ömrü kullanılan akım yoğunluğuna bağlıdır. Elektrot ömrü (SL) ile akım yoğunluğu (i) arasındaki ilişkiyi gösteren basit bir model;

$$SL \propto \left(\frac{1}{i^\alpha} \right) \quad (3.40)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada α , bir katsayı olup, 1.4 ile 2 arasında değişmektedir (Chen, 2004).

3.2.2.4. Elektroflotasyonu etkileyen faktörler

Elektroflotasyon sisteminin performansı kirletici giderim verimi ve güç ve/veya kimyasal tüketimlerinden etkilenmektedir. Kirletici giderim verimi büyük ölçüde oluşturulan kabarcıkların boyutuna bağlıdır. Güç tüketimi ise pil tasarımı, elektrot malzemesi, akım yoğunluğu ve su iletkenliği gibi işletme parametreleri ile ilişkilidir (Chen, 2004). Elektroflotasyon uygulamasında sistem verimi üzerinde etkili olan faktörler aşağıda özetlenmiştir.

pH

Tablo 3.2’de gösterildiği gibi kabarcıkların boyutundaki değişim elektrot malzemesinin yanında numunenin pH’ına da bağlıdır. Hidrojen kabarcıklarının nötr pH’da en küçük olduğu görülmektedir. Oksijen kabarcıklarının boyutu ise pH ile artmaktadır. Ayrıca Tablo 3.2’den (Chen, 2004) de görüleceği gibi anot ve katot malzemesi de hidrojen kabarcıklarının boyutunu etkilemektedir. Kabarcık boyutları log-normal dağılıma uymaktadır (Chen, 2004).

Tablo 3.2: Farklı pH ve Elektrot Malzemelerinde Gaz Kabarcıklarının Boyutları

pH	Hidrojen (μm)			Oksijen (μm)
	Pt	Fe	C	Pt
2	45-90	20-80	18-60	15-30
7	5-30	5-45	5-80	17-50
12	17-45	17-60	17-60	30-70

Llerena ve arkadaşları (1996), tampon çözelti kullanarak sphalerite geri kazanımı için optimum pH’ı 3 ile 4 arasında bulmuştur. Söz konusu çalışmada ayrıca bu pH aralığında hidrojen kabarcıklarının en küçük boyutta ve yaklaşık $16\pm 2 \mu\text{m}$ çapında olduğu belirlenmiştir. pH 6’da ortalama hidrojen kabarcığı çapı $27 \mu\text{m}$, pH 2’de ise (akım yoğunluğu 500 A/m^2 ’de sabit iken) yaklaşık $23 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda katot civarındaki pH artışının ve anot civarındaki pH düşüşünün tampon çözelti kullanılmadığı durumda oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştiği de rapor edilmiştir.

Akım yoğunluğu

Oluşan gaz kabarcıklarının boyutu akım yoğunluğuna da bağlıdır. Yüzey koşulları da partikül boyutunu etkilemektedir. Tablo 3.3’de farklı akım yoğunluğu değerlerinde pH 9’daki ortalama gaz kabarcık boyutları verilmiştir (Chen, 2004).

Tablo 3.3: Farklı Akım Yoğunluğu ve Elektrot Malzemelerinde Ortalama Gaz Kabarcık Boyutu

Elektrot	Akım Yoğunluğu (A/m ²)				
	125	200	250	300	375
Hidrojen gaz kabarcıkları çapı (μm)					
SS plate	34	32	29	26	22
200 mesh	39	35	32	31	28
100 mesh	45	40	38	30	32
60 mesh	49	45	42	40	37
Oksijen gaz kabarcıkları çapı (μm)					
Pt plate	48		46		42
200 mesh	50		45		38

Kabarcık boyutunun yanı sıra flotasyon reaktörünün birim yanal alanı başına saniyede düşen gaz kabarcığı sayısı olarak tanımlanan kabarcık akısı da mineral flotasyonunda farklı boyuttaki partiküllerin geri kazanımında önem taşımaktadır. Tablo 3.3’de görüldüğü üzere artan akım yoğunluğu ile gaz kabarcığı boyutunda küçülme meydana gelmektedir (Chen, 2004).

3.2.3. Elektrooksidasyon

Atıksu arıtımı için elektrooksidasyon prosesinin uygulanması 19 yy’a, siyanürün elektrokimyasal olarak parçalanmasının araştırıldığı zamana dayanmaktadır. Ancak bu teknolojinin tam olarak araştırılması 1970lerin sonundan itibaren hız kazanmıştır. Son yirmi yıldır ise araştırmacıların odaklandığı konular farklı elektrotlarda çeşitli kirleticilerin oksitlenme verimi, elektrokatalitik aktivitenin geliştirilmesi, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kararlılığı, proses performansını etkileyen faktörler, mekanizmaların incelenmesi ve kirletici parçalanma kinetikleri olarak sıralanabilmektedir. Deneysel çalışmalar ise daha çok anodik malzemelerin davranışları üzerinde odaklanmış, katodik malzemelerin etkisi ayrıntılı olarak incelenmemiştir (Chen, 2004). Oysa Azzam ve arkadaşları (1999), 4-Cl fenolün anodik parçalanmasında katot malzemesinin önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

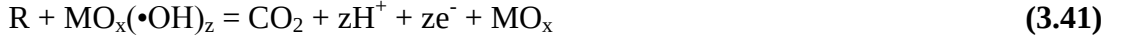
Kirleticilerin elektrooksidasyonu çeşitli mekanizmalar ile açıklanabilmektedir. Anodik olarak oluşturulan klor ve hipokloritin kirletici parçalanması için kullanımı iyi bilinmektedir. Bu teknik, 3 g/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda Cl^- içeren atıksularda birçok inorganik ve organik kirleticiyi oldukça etkili bir şekilde oksitleyebilmektedir. Klorlu organik bileşiklerin ara veya son ürünlerinin oluşum ihtimali bu tekniğin geniş uygulamasını engellemektedir (Naumczyk ve diğ., 1996). Ayrıca bu uygulamada atıksuyun klorür içeriğinin düşük olması durumunda proses verimini artırmak için yüksek miktarda tuz ilavesi gerekmektedir (Chen, 2004).

Kirleticiler elektrokimyasal olarak oluşturulan H_2O_2 ile de oksitlenebilmektedir. Bu sistemde katot oksijen beslemeli, gözenekli karbon politetrafloroetilen (PTFE) malzemeden, anot ise Pb/PbO_2 , $Ti/Pt/PbO_2$ veya Pt 'den yapılmaktadır. Elektro-fenton reaksiyonu gerçekleştirmek için Fe^{2+} tuzları atıksuya ilave edilebilmekte veya demir anodun çözünmesi ile yerinde üretilenmektedir. Literatürde yer alan bir çalışmada anilin elektrooksidasyon ile parçalanmasında, UV ışınlarının da uygulanması ile % 95'e yakın bir verim elde edildiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada çözeltiye oksijen püskürtülmesinin de anilin giderimini artırıcı yönde etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Elektriksel olarak üretilen ozon da atıksu arıtımında kullanılabilmektedir (Chen, 2004).

Farmer ve arkadaşları (1992) çalışmalarında, tehlikeli atıkların arıtımı için bir indirekt elektrooksidasyon metodu önermişlerdir. Bu proseste aracı olarak adlandırılan metal iyonları, anot üzerinde, kararlı ve düşük valans derecesindeki, reaktif ve organik kirleticileri yüksek valans derecesine oksitlenmektedir. Ayrıca organik kirleticilerin parçalanmasını artırmak üzere hidroksil serbest radikallerinin oluşumu da gerçekleşebilmektedir. Aracı olarak adlandırılan bu metal iyonları anotta kapalı bir döngü oluşturacak şekilde daha sonra rejenere edilmektedir. Tipik aracı metal iyonları; Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} ve Ni^{2+} olarak kullanılmaktadır. Bu tip elektrooksidasyon, genellikle, yüksek asidik ortamda gerçekleştirilmektedir. Ortama bu amaç ile ilave edilen ağır metaller ikincil kirlilik oluşmaktadır. Bu gibi dezavantajlar söz konusu prosesin uygulamasını kısıtlamaktadır.

Kirleticilerin elektrooksidasyonu, fiziksel olarak adsorbe olan "aktif oksijen" (adsorbe olan hidroksil radikalleri, $\bullet OH$) veya kimyasal olarak sorbe olan "aktif oksijen" in (MO_{x+1}) oluşturulması ile anotta doğrudan gerçekleşebilmektedir. Bu proses genellikle anodik oksidasyon veya direkt oksidasyon olarak bilinmektedir.

Fiziksel olarak adsorbe olan “aktif oksijen” organik bileşiklerin (R) tam oksidasyonunu sağlamaktadır. Kimyasal olarak sorbe olan “aktif oksijen” ise seçici oksidasyon ürünlerinin;



oluşumunda yer almaktadır (Chen, 2004). Genellikle $\bullet OH$, kirletici oksidasyonunda MO_{x+1} içindeki oksijenden daha etkili bir oksidandır. Reaksiyon (3.21)’deki oksijen oluşumunun anotta da gerçekleşebilmesi nedeniyle (3.41) ve (3.42) reaksiyonlarının yüksek akım verimi ile ilerlemesi için oksijen oluşumunda yüksek üst potansiyeller gerekmektedir (Chen, 2004).

Atıksuya yüksek miktarda kimyasal ilavesi veya katotlara O_2 beslemesi gerektirmeyen anodik oksidasyon daha az yardımcı ekipman gerektirmekte ve ikincil kirlilik oluşumuna da neden olmamaktadır. Bu avantajları anodik oksidasyonu diğer elektrooksidasyon proseslerinden daha çekici kılmaktadır.

Bir anodik oksidasyon prosesinde en önemli unsur anot malzemesidir. Üzerinde çalışılan bazı anot malzemeleri; camsı karbon, Ti/RuO_2 , $Ti/Pt-Ir$, MnO_2 , Pt –siyah karbon, gözenekli karbon keçesi, paslanmaz çelik, ağ şeklinde camsı karbon olarak listelenebilmektedir. Ancak bu malzemelerin hiçbiri yeterli aktiviteye ve kararlılığa sahip değildir. Daha yaygın olarak kullanılan anotlar ise Pt , PbO_2 , IrO_2 , TiO_2 , SnO_2 olarak sıralanabilmektedir (Chen, 2004).

Anodik aktivite oksijen oluşum üst potansiyel değerine bağlıdır. Tablo 3.4’de çok kullanılan anot malzemelerinin oluşum üst potansiyel değerleri karşılaştırmalı olarak verilmektedir (Chen, 2004).

Tablo 3.4: Farklı Anotların Oksijen Oluşum Potansiyelleri

Anot	Değer	Koşullar
Pt	1.3	0.5 M H ₂ SO ₄
Pt	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
IrO ₂	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
Grafit	1.7	0.5 M H ₂ SO ₄
PbO ₂	1.9	1 M HClO ₄
SnO ₂	1.9	0.5 M H ₂ SO ₄
Pb-Sn (93:7)	2.5	0.5 M H ₂ SO ₄
Eboneks	2.2	1 M H ₂ SO ₄
Si/BDD	2.3	0.5 M H ₂ SO ₄
Ti/BDD	2.7	0.5 M H ₂ SO ₄
DiaChem	2.8	0.5 M H ₂ SO ₄

Anotların performansını daha iyi anlamak üzere tipik oksidanların oluşum potansiyelleri Tablo 3.5’de listelenmiştir (Chen, 2004).

Tablo 3.5: Tipik Kimyasal Reaktanların Oluşum Potansiyelleri

Oksidanlar	Oluşum potansiyeli
H ₂ O/ •OH (hidroksil radikali)	2.80
O ₂ /O ₃ (ozon)	2.07
SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻ (peroksodisülfat)	2.01
MnO ₂ /MnO ₄ ²⁻ (permanganat iyonu)	1.77
H ₂ O/H ₂ O ₂ (hidrojen peroksit)	1.77
Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻ (klor dioksit)	1.57
Ag ⁺ /Ag ²⁺ (gümüş (II) iyonu)	1.5
Cl ⁻ /Cl ₂ (klor)	1.36
Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻ (dikromat)	1.23
H ₂ O/O ₂ (oksijen)	1.23

Görüldüğü gibi IrO₂, Pt ve grafit çok daha küçük oksijen oluşum üst potansiyeline sahiptir. Bu da bu anotlar üzerinde kirleticilerin etkin oksidasyonunun çok düşük akım yoğunluklarında veya yüksek konsantrasyonda klorür iyonlarının veya metalik

aracıların varlığında meydana geldiğini göstermektedir. Akım yoğunluğu yüksek iken oksijen oluşumu nedeniyle akım veriminde önemli düşüş beklenmektedir. Titanyum bazlı BDD elektrotlar veya DiaChem gibi diğer metaller en yüksek oksijen oluşum üst potansiyel değerine sahiptir. Bu nedenle anodik oksidasyon yüksek akım yoğunluğunda minimum miktarda oksijen oluşum yan reaksiyonu ile yüzeyde gerçekleşebilmektedir. Bu, etkin ve verimli bir prosestir (Chen, 2004).

Comninellis ve Plattner (1988), farklı elektrotların performansını ayırt etmek üzere elektrokimyasal oksitlenebilirlik indeksini (elektrochemical oxidability index; EOI) kullanmıştır. EOI, kirleticinin başlangıç konsantrasyonundan 0'a düşene kadar geçen zaman zarfında ortalama akım verimi olarak tanımlanmaktadır. EOI'yı hesaplamak için anlık akım verimi (instantaneous current efficiency; ICE) bilinmelidir. ICE, belli bir elektrooksidasyon süresindeki akım verimi olarak ifade edilmekte ve;

$$EOI = \frac{\int_0^t ICE dt}{t} \quad (3.43)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır.

Bu EOI hesabı, kirletici konsantrasyonu çok düşük iken ve prosesi elektrokimyasal kinetiklerden ziyade kütle transferi kontrol ettiği zaman uzun bir reaksiyon süresinde ICE dağılımını kapsamaktadır. Bu nedenle hesaplanan EOI değeri çok küçük olup, Pt anotlarında elektrokimyasal olarak parçalanmış çeşitli benzen türevleri için 0.05'den küçük değerler ile 0.58 arasında değişmektedir (Comninellis ve Plattner, 1988).

EOI kullanılacağı zaman t değeri kütle transferi kontrolünün başladığı ana denk gelmelidir. Ancak kütle transfer kontrolünün başladığı ana ait ICE değerleri mevcut olmadığından bir prosese ait ortalama akım verimlerinden yararlanılmaktadır (Chen, 2004).

0.03 A/m² ile 0.32 A/m² arasında değişen çok düşük akım yoğunluklarında grafit elektrotlar için elde edilen maksimum akım verimi % 70 kadar yüksek olmaktadır. Akım yoğunluğu 10–100 A/m²'ye arttığında akım verimi değerleri sadece % 6–17 civarında olmaktadır. Çok düşük akım yoğunluklarında basit inorganik kirleticilerin oksitlenmesi için elde edilen bu memnun edici sonuçlara rağmen Pt elektrotlarının organik bileşiklerin anodik oksidasyonunda gösterdiği verim oldukça düşüktür.

Karbon siyahı ilavesi fenol çözeltisinin Ti/Pt anodik oksidasyonunu artırıcı yönde etkilemektedir. IrO_2 daha önce de bahsedildiği gibi O_2 oluşumu için elektrokatalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu malzemenin akım verimi düşüktür (Chen, 2004).

Elektrooksidasyon için en çok araştırılan anot malzemesi PbO_2 'dir. PbO_2 elektrotlar ya H_2SO_4 çözeltisi içinde anodik olarak kutuplaşan metal kurşun ile ya da Ti substratlarının üzerine elektrokimyasal olarak kaplanan PbO_2 tabakalarıyla hazırlanmaktadır. Aktiviteyi artırmak üzere PbO_2 bazen Bi, Fe ve Ag ile karıştırılmaktadır. Anilin gibi organik kirleticilerin oksidasyonunda PbO_2 anodu oldukça etkindir. İşletme akım yoğunluğu değeri de $80\text{--}160 \text{ A/m}^2$ gibi makul bir değer olarak verilmektedir (Polcaro ve diğ., 1999). PbO_2 elektrotları nispeten ucuz ve kirletici oksidasyonunda etkindir. Bu elektrotlar ile ilgili tek sorun elektrokimyasal korozyon sonucu Pb^{2+} iyonlarının oluşumudur (Chen, 2004).

Elektrokimyasal uygulamalarda SnO_2 elektrotlar Sb ile karıştırılabilmektedir. Kotz ve arkadaşları (1991), kirleticilerin Sb karışımı SnO_2 kaplı titanyum elektrotlarda ($\text{Ti/SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$) anodik oksidasyonunu çalışmıştır. Bu elektrotlar ile elde edilen akım verimi Pt elektrottan 5 daha kat daha yüksek olmuştur. Comninellis (1992), $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ elektrodunun akım verimini % 71 fenol giderimi için 0.58 olarak ölçmüştür. Aynı oranda giderim için PbO_2 , IrO_2 , RuO_2 ve Pt elektrotlarının akım verimi değerleri akım yoğunluğu 500 A/m^2 , pH 12.5, reaksiyon sıcaklığı 70°C olmak üzere sırasıyla 0.18, 0.17, 0.14 ve 0.13 olarak bulunmuştur. Grimm ve arkadaşları (1998), $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ ve PbO_2 elektrotları kullanarak fenol oksidasyonunu araştırmış ve PbO_2 elektrotların daha etkin olduğunu bulmuştur. Bunun yanı sıra, Cossu ve diğerleri (1998), düzenli depolama sızıntı suyu arıtımında $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ ile PbO_2 elektrotlar arasında aktiviteleri açısından önemli bir fark bulunmadığını rapor etmiştir. Bunun nedeni bu tip atıksularda yüksek konsantrasyonda klorür iyonlarının bulunması şeklinde açıklanmıştır.

Fenol arıtımında Ti/ $\text{SnO}_2\text{--Sb}$, Ti/ RuO_2 ve Pt olmak üzere 3 tür elektrot kullanılarak yürütülen diğer bir çalışmada en yüksek fenol giderimi Ti/ $\text{SnO}_2\text{--Sb}$ elektrot kullanılması durumunda elde edilmiştir. Fenol konsantrasyonu 5 saatlik bir elektroliz sonunda 490 mg/L 'den 0 mg/L 'ye düşmüştür. Diğer 2 anot için fenol giderim hızı daha yavaş bulunmuştur. Aynı giderim, Pt anot kullanıldığında 18 saat

sonunda, Ti/RuO₂ anot kullanıldığında 36 saat sonunda elde edilmiştir (Li ve diğ., 2005).

Kirletici oksidasyonunda yüksek verimine rağmen Sb₂O₅–SnO₂ elektrotlar PbO₂ elektrotlar gibi yeterli elektrokimyasal kararlılığa sahip değildir. Correa–Lozano ve arkadaşları (1997), Sb₂O₅–SnO₂ elektrotlarının kararlılığı üzerinde çalışmış ve 1000 A/m² akım yoğunluğunda ve 1M H₂SO₄ çözeltisinde Ti/Sb₂O₅–SnO₂ elektrodunun ömrünün 12 saatten küçük olarak belirlemişlerdir. 10000 A/m²'lik akım yoğunluğunda ve 3M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde ise söz konusu elektrodun sadece bir kaç saniyelik ömre sahip olduğu tespit edilmiştir.

Saf TiO₂ oda sıcaklığında zayıf iletkenlik göstermektedir. TiO₂ genellikle atıksu arıtımında fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Nb ve/veya Ta ile karıştırılarak TiO₂'nin iletkenliği, kirletici oksidasyonu için elektrokatalizör olarak kullanılmak üzere başarılı bir şekilde artırılmaktadır. Nb + Ta olarak karışımda önerilen molar konsantrasyon % 2–6'dır. TiO₂ elektrotlar düşük akım yoğunluklarında (30 A/m²'nin altında) kararludur ancak yüksek akım yoğunluklarında ömürleri önemli ölçüde azalmaktadır (Chen, 2004).

Ebonex, stokiometrik olmayan titanyum oksit karışımı olup, H₂ varlığında TiO₂'nin 1000 °C'ye ısıtılması ile elde edilen bir anot malzemesidir (Chen, 2004).

Elmas; yüksek dayanıklılığı, aşırı sertliği, termal şoka karşı gösterdiği yüksek direnci ve kızılötesi iletkenliği ile bilinen çekici bir maddedir. Elmasın iletkenliğini boron ile karıştırarak artırmak mümkündür. Bu şekilde elde edilen boron ile kaplanmış elmas (BDD) amonyak, siyanür, fenol, klorofenol, anilin, trikloroetilen, çeşitli boyalar, yüzey aktif maddeler, düzenli depolama alanı sızıntı suyu gibi tehlikeli kirleticiler veya mikrokirleticilerin parçalanması için kullanılan anot malzemeleri içinde en aktif olanıdır (Chen, 2004).

Si, Ta, Nb ve W karışımı PbO₂, SnO₂ ve TiO₂ elektrotların aksine BDD elektrotlar önemli bir elektrokimyasal kararlılık göstermektedir. Örneğin; Nb/BDD elektrodun 100000 A/m² akım yoğunluğunda ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde ömrü 850 saatin üzerinde bulunmuştur. Hatta oksidasyondan birkaç hafta sonra bile bu elektrotların özelliklerinin değişmediği tespit edilmiştir. Si substratları çok kırılğan ve iletkenliği az olan maddeler olduğundan Si/BDD elektrotlar endüstriyel uygulamalarda kullanılamamaktadır. Bununla beraber Nb/BDD, Ta/BDD ve W/BDD

elektrotlarının da geniş ölçekli kullanımı Nb, Ta ve W substratlarının oldukça yüksek maliyetleri nedeniyle mümkün olmamaktadır (Chen, 2004).

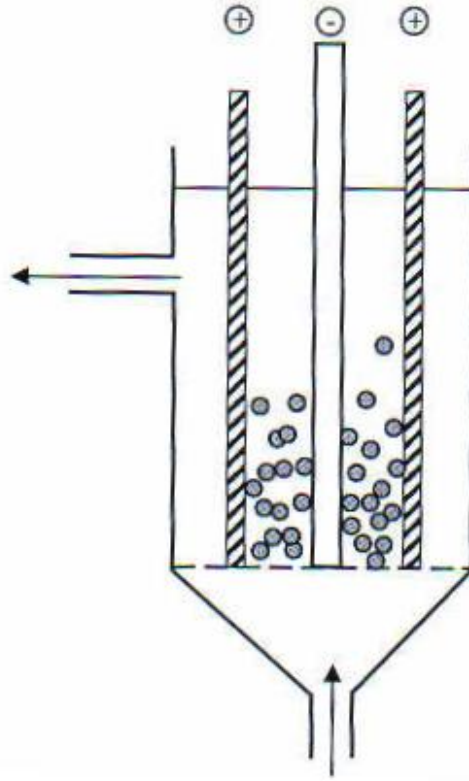
Temel olarak substratın işlevi elektrotlar arasında akımın akışını kolaylaştırmak ve ince elmas tabakası için mekanik bir destek oluşturmaktır. Substrat olarak kullanılacak maddelerin iyi elektrik iletkenliği, yeterli mekanik güç ve elektrokimyasal kararlılık veya pasivasyon ile elektrot yüzeyinde koruyucu bir tabakanın kolay bir şekilde oluşturulabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Ayrıca maliyetleri de makul seviyede olmalıdır. Titanyum tüm bu özellikleri sağlamakta ve bu nedenle iyi bir substrat maddesi olarak düşünülmektedir. Aslında bu metal 30 yılı aşkın bir süredir DSA olarak kullanılmaktadır (Chen, 2004).

İsviçreli bir araştırma grubu çeşitli kirleticilerin Si/BDD elektrotlar üzerinde anodik oksidasyonu üzerinde çalışmış ve kirletici özelliklerine ve oksidasyon koşullarına bağlı olarak % 33.4'den % 95 üzerine çıkabilen çok yüksek akım verimleri elde edilmiştir. Beck ve diğerleri (2000), fenol oksidasyonu için Si/BDD elektrotlarını Ti/SnO₂, Ta/PbO₂ ve Pt elektrotları ile karşılaştırmıştır. Bu çalışmada 20 A saat/L yük yükleme değeri için Si/BDD elektrotları ile TOK konsantrasyonu 1500 mg/L değerinden 50 mg/L değerine düşürülmüştür. Ti/SnO₂, Ta/PbO₂ ve Pt elektrotları ile ise TOK sırasıyla 300, 650 ve 950 mg/L'ye düşürülebilmektedir. Si/BDD elektrotlarının diğerlerinden çok daha aktif olduğu açıkça görülmektedir.

3.2.3.1. Elektrooksidasyonda kullanılan reaktör tipleri

En basit elektrooksidasyon reaktör dizaynı çift kutuplu olan sistemdir. Bu reaktörlerde düzlem elektrotların yanı sıra silindirik elektrotlar da kullanılabilir (Şekil 3.17).

Silindirik anot içerisinde BDD kaplı ve çift kutuplu elektrot gibi görev gören küresel partiküller yer almaktadır. Elektrooksidasyon reaktörü filtre pres şeklinde de dizayn edilebilmektedir (Chen, 2004).



Şekil 3.17 : Silindirik Elektrotlu Reaktör (Chen, 2004)

3.3. Elektrokimyasal Arıtma Uygulamaları

pH'nın Etkisi :

Koby ve diğerleri (2003) elektrokoagülasyon yöntemi ile tekstil atıksularının arıtımında demir ve alüminyum kullanmışlar ve atıksu karakterizasyonu, pH, iletkenlik gibi parametrelerin dışında akım yoğunluğu ve arıtma süresi gibi işletme parametrelerinin proses performansı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada başlangıç KOİ'si 3422 mg/L ve bulanıklığı 5700 NTU olan bir tekstil endüstrisi atıksuyunu elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtabilmek için boyutları 65 mm*65 mm*110 mm olan bir elektrokoagülatör, hepsi aynı boyutta 2 anot ve 2 katot olmak üzere 4 tek kutuplu elektrot, bir karıştırıcı (200 rpm) ve dijital doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Proses esnasında ortamın pH değişiminin elektrot malzemesine ve başlangıç pH'sına bağlı olduğu belirtilmiş ve alüminyum için başlangıç pH'sının 8'den küçük olduğu durumda son pH'nın daha yüksek olduğu, başlangıç pH'nın 8'den büyük olduğu durumda ise son pH'nın daha düşük olduğu

belirtilmiştir. Demir elektrot durumunda ise son pH daima başlangıç pH'sından daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmada başlangıç ve son pH değerleri arasındaki farkın, başlangıç pH'sının 8'den büyük olduğu durumlarda daha az olduğundan elektrokoagülasyonun özellikle alkali ortamda biraz tamponlama kapasitesine sahip olduğunu düşünülmüştür.

Söz konusu çalışmada her iki elektrot malzemesi için de KOİ ve bulanıklık giderimleri için benzer sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek giderim verimleri alüminyum için asidik ortamda ($\text{pH} < 6$), demir için ise nötr ve alkali ortamda ($6 < \text{pH} < 9$) elde edilmiştir (Koby ve diğ., 2003).

Bu çalışmada ayrıca çok asidik ve bazik ortamlar dışında demir elektrotların enerji açısından daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. pH 5 ile 9 arasında enerji tüketimi demir için 0.65 kwh/kg KOİ gibi bir değerde sabitlenmiştir (Koby ve diğ., 2003).

Elektrot tüketimi ise demir elektrot için daha yüksek bulunmuştur. Ancak demir ve alüminyum için birim fiyatlar düşünüldüğünde farkın o kadar da önemli olmadığı vurgulanmıştır. Diğer taraftan, elektrot tüketimi molekül ağırlıkları düşünülerek gram cinsinden hesaplandığında durumun tersine döndüğü, $5 < \text{pH} < 9$ için yaklaşık demir elektrot tüketiminin 3.5 g/kg KOİ olduğu ve alüminyum elektrot tüketiminin ise aynı pH aralığında bu değerden yaklaşık % 15–20 daha azaldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada söz konusu atıksudan organik madde gideriminin alüminyum elektrot kullanılması durumunda sadece elektrokoagülasyon, demir elektrot durumunda ise elektrokoagülasyon ile birlikte elektrooksidasyon prosesleri ile gerçekleşmesi nedeniyle demir elektrodun KOİ gideriminde alüminyuma göre daha etkili olduğu rapor edilmiştir (Koby ve diğ., 2003).

Daneshvar ve diğerleri (2004), yürüttükleri deneysel çalışmada azo boyası (Acid Red 14) içeren sentetik olarak hazırlanmış bir numunenin elektrokoagülasyon yöntemiyle renk giderimini incelemiştir. Çalışmada 0.5 litrelik bir elektrokimyasal reaktör, bir DC güç kaynağı ile demir anot (50*50 mm) ve çelik katot (40*40 mm) malzemeleri kullanılmıştır. Bu çalışmada söz konusu azo boya numunesinde maksimum renk giderimi pH 6 ile 9 aralığında elde edilmiş ve düşük pH değerlerinde yürütülen denemelerde reaksiyon sonunda pH'da bir artış belirlenmiştir. pH 9'un üzerinde yürütülen deneylerde ise pH'da bir düşüş saptanmıştır. pH'daki bu değişimlerden

hareket ile elektrokoagülasyonun bir pH nötralleştirici gibi görev yaptığı sonucuna varılmıştır.

Elektrokoagülasyonun çeşitli restaurant atıksularında fizibilitesinin test edilmesi ve işletme koşullarının optimize edilmesi amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada hacmi 0.3 litre olan bir reaktör ve 1.2 litre olan bir çamur ayırıcısı ve bir karıştırıcı kullanılmıştır. Söz konusu reaktör, boyutları 140 mm*44 mm*3 mm olan 5 adet çift kutuplu elektrot ile donatılmış olup, elektrotlar arası açıklık 6 mm olarak seçilmiştir (Chen ve diğ., 2000). Bu çalışmada da başlangıç pH'sı düşük olan uygulama sonrası pH'da bir artış, başlangıç pH'sı 9'un üzerinde gerçekleştirilen denemelerde ise pH'da bir düşüş tespit edilmiş ve bu noktadan hareket ile elektrokoagülasyonun bir nötralizasyon birimi görevi gördüğü sonucuna varılmıştır.

İnan ve arkadaşları (2004), zeytinyağı üretim atıksuyunda biyolojik arıtmaya bir ön arıtım teşkil etmek üzere elektrokoagülasyon metodu ile arıtılabilirliğini incelemiştir. Bu çalışmada kullanılan atıksu bir zeytinyağı üretim tesisinden temin edilmiştir ve KOİ'si 48500 mg/L, AKM'si 1780 mg/L ve renk parametresi 2120 l/m'dir. Yapılan deneylerde reaktör voltajı 1.2 V, akım yoğunluğu aralığı 10-40 mA/m², pH değerleri 4, 6, 7 ve 9, proses süresi aralığı 2-30 dakika seçilmiş ve elektrot malzemesi olarak ucuz olmaları ve üretimlerinin kolay olması nedeniyle demir ve alüminyum kullanılmıştır. Önce Fe/Al sonra Al/Fe olmak üzere iki farklı kombinasyon uygulanmıştır.

Optimum pH'nın belirlenebilmesi için 4 farklı pH değerinde çalışılmıştır. Demir anotları için pH 4.6'nın altında olduğunda KOİ gideriminin çok düşük olduğu gözlenmiştir, örneğin; 10 dk'lık bir proses süresinde % 20'lik bir arıtım sağlanmıştır. pH'daki artış ile birlikte KOİ gideriminin arttığı, pH 9 olduğunda giderimin % 47 gibi bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Alüminyum anotlarında maksimum KOİ giderimi pH 6'nın altında elde edilmiştir. Aynı proses sürelerinde pH ne kadar yükselirse % KOİ gideriminin o kadar düştüğü görülmüştür. Buradan çıkarılan sonuç; nötr ve zayıf asit çözeltilerinde en etkili arıtımın alüminyum anot kullanılması durumunda elde edilebileceğidir. Her 2 elektrot türü için de optimum değer olarak pH 6 kabul edilmiştir (İnan ve diğ., 2004).

Vaghela ve arkadaşları (2005), reaktif azo boyalarının bir karışımını içeren sentetik olarak hazırlanmış numunede elektrokimyasal yöntem ile renk ve organik madde

giderimini incelemiştir. Çalışmada kullanılan numunenin KOİ'si 5957 mg/L, toplam çözünmüş katısı ise % 17.6 (w/v)'dır. Elektrokimyasal arıtmada kullanılan reaktörün boyutları 18 cm*15 cm*5 cm, anodun boyutları 10.5 cm*6 cm ve katodun boyutları 11 cm*8 cm'dir. Deneylerde 0 ile 100 mA/cm² arasında geniş bir akım yoğunluğu aralığında çalışılmıştır. Bu araştırmada atıksu belirli oranlarda (% 0, % 25 ve % 50) seyreltilerek ön denemeler yürütülmüş ve optimum seyrelme değeri % 50 olarak belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalara, uygulanan akım yoğunluğu, akış hızı, pH ve elektriksel iletkenliğin renk ve KOİ giderimi üzerindeki etkilerini daha iyi belirleyebilmek amacıyla % 50'lik seyrelme oranı kullanılarak devam edilmiştir. Söz konusu çalışmada başlangıç pH'sının elektrokimyasal arıtmadaki renk ve organik madde giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla pH 2.8, 8.1 ve 11.6'da elektrokimyasal arıtma denemeleri gerçekleştirilmiştir. pH 11.6'da renk giderimi % 45 ile sınırlı kalmış buna karşın pH 2.8 ve pH 8.1'de yürütülen deneylerde % 99 renk giderimi sağlanmıştır. Yürütülen bu deneysel çalışmada KOİ giderimi sırasıyla pH 2.8'de % 50.7, pH 8.1'de 81 ve pH 11.6'da % 27.4 olarak elde edilmiştir.

Li ve diğerleri (2005), fenolün elektrokimyasal proses ile arıtılabilirliğini incelemek amacıyla yürüttükleri deneysel çalışmada Ti/SnO₂-Sb, Ti/RuO₂ ve Pt olmak üzere 3 farklı elektrot kullanmıştır. Ti/SnO₂-Sb beklenen elektro-katalitik etkisinden, Ti/RuO₂, DSA elektrotların içinde en yaygın kullanılan elektrot olduğundan ve Pt ise elektrokimya çalışmalarında en yaygın kullanılan malzeme olduğundan dolayı seçilmiştir. Ti plakaların boyutları 2 cm*3 cm olup, kalınlıkları 1.5 mm'dir. Fenolün elektrokimyasal oksidasyonu kesikli elektroliz pillerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışan anotların yanında aynı boyuttaki paslanmaz çelik plakalar (2 cm*3 cm) katot olarak kullanılmıştır. Elektrotlar arası açıklık 8 mm olarak seçilmiştir. Elektroliz başlatıldıktan sonra belirli zamanlarda fenol, TOK ve ara ürün analizleri için elektrolize uğramış çözeltilerden numuneler alınmıştır. Elektroliz süreci sırasında çözelti pH'sı da değişmiştir. pH, fenolün elektrokimyasal olarak oksitlenmesinden sonra başlangıç değerinden (pH 5.3) 4'ün altına düşmüştür. Ti/RuO₂ ve Pt anotları kullanıldığında pH 3.5'de bir daha artmamak üzere sabit kalmıştır. Ti/SnO₂-Sb anodu kullanıldığında ise fenol oksitlenmeye başladığında pH artmaya başlamış ve elektrolizin 16 saati sonunda TOK tamamen giderildiğinde pH 7'ye ulaşmıştır. Başlangıçta gözlenen pH düşüşünün nedeni, fenol oksidasyonu sırasında asidik bileşiklerin oluşması ile ilişkilendirilmiştir.

Ge ve arkadaşları (2004), çamaşırhane atıksuyunun arıtımında çift kutuplu elektrokoagülasyon–elektroflotasyon prosesi kullanmışlardır. Söz konusu reaktörün tercih edilmesinin sebebi kirletici yükünü nötralize etmek, ultra ince kabarcıklar oluşturmak ve koagüle edilmiş flokları sudan ayırmak şeklinde açıklanmıştır. Bu çalışmada 3 adet alüminyum plaka, 2 zıt yüke sahip titanyum elektrot arasına yerleştirilmiştir. Pozitif tarafta anot reaksiyonları, negatif tarafta ise katot reaksiyonları gerçekleşmektedir. Anot malzemesi olarak titanyum metalinin seçilme nedeni ucuz olması şeklinde açıklanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan reaktörün hacmi 2.8 dm^3 , ayırıcının hacmi 11.2 dm^3 'tür. Sadece Ti elektrotlar güç kaynağına bağlanmıştır. Ti ve Al elektrotların boyutları sırasıyla $100 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ve $100 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ olarak seçilmiştir. Reaktör elektrotlar arası açıklık 8 mm, her bir elektrodun etkin alanı 50 cm^2 olacak şekilde tasarlanmıştır. Deneysel çalışmada hidrolik bekletme süresi (HRT), başlangıç pH'sı ve akım yoğunluğu gibi prosesi etkileyebilecek değişkenleri araştırmak için KOİ, yüzey aktif maddeler, fosfat ($\text{P}-\text{PO}_4^{-3}$) ve bulanıklık ölçümleri yapılmıştır.

Bulanıklık, yüzey aktif maddeler, KOİ ve fosfat giderimi için optimum pH, 5 ile 9 arasında bulunmuştur. Bulanıklık giderim veriminin pH 4'den küçük ve 9'dan büyük olduğu durumlarda çarpıcı bir şekilde düştüğü saptanmıştır. $\text{pH} > 10$ iken KOİ, fosfat ve yüzey aktif madde gideriminde küçük bir düşüş tespit edilmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen bu sonuçlar alüminyum iyonların tür dağılımı ile açıklanmıştır. Elektrokoagülasyon–elektroflotasyon prosesinden sonra çözelti pH'nın belli bir değere kadar nötralize edildiği rapor edilmiştir (Ge ve diğ., 2004).

Bejankiwar ve arkadaşları, fotoğraf ünitelerinden kaynaklanan atıksuların dökme demir elektrot kullanılarak elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmıştır. Bu çalışmada dökme demir tercih edilmesinin nedeni; bu malzemenin daha önce tekstil atıksuyu ve yüksek miktarda tuz içeriği olan atıksularda test edilmiş ve diğer anot malzemelerine göre daha ekonomik olması olarak izah edilmiştir. Bu deneysel çalışmada kullanılan reaktörün hacmi 650 ml'dir. Üzerinde çalışılan atıksu oldukça asidik ($\text{pH } 2.1-4.35$), yüksek KOİ ($14220 \text{ mg/L}-16340 \text{ mg/L}$) ve düşük BOİ_5 'e ($120 \text{ mg/L}-145 \text{ mg/L}$) sahip bir numunedir. Ayrıca düşük askıda katı madde konsantrasyonundan ($< 80 \text{ mg/L}$) anlaşılacağı gibi bütün organik madde çözünmüş formda bulunmaktadır. Yürütülen deneysel çalışmada elektrooksidasyon esnasında

pH’da belirgin bir artış meydana gelmiş ve numunenin asidik karakterine rağmen arıtılmış akımlarda pH 6.5-8.4 aralığında değerler olarak ölçülmüştür.

Socha ve arkadaşları (2005), azo boyalarının üretiminde kullanılan ara ürünlerden bir tanesi olan 1-aminonaftalen-3,6-disülfonik asidin (ANDS) elektrokimyasal oksidasyonunu fotoelektrokimyasal oksidasyon ile kombine bir şekilde uygulayarak proses veriminin artıp artmadığını araştırmışlardır. Bünyesinde ANDS bulunduran atıksu yüksek KOİ değerine ve düşük BOİ₅/KOİ oranına sahip olup, canlılara karşı toksik karakter sergilemektedir. Bu çalışmada elektrokimyasal oksidasyonda, anot olarak platinyum veya TiO₂/RuO₂ kaplı titanyum kullanılmıştır. Fotokimyasal oksidasyon, aynı elektrokimyasal reaktör içine yerleştirilmiş 254 nm dalga boyunda radyasyon yayan 8 adet lamba ile donatılmış olan fotokimyasal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada TOK, KOİ analizleri ve UV ölçümü yapılmıştır. ANDS, H asidin (1-amino-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid) sentezi sırasında oluşan yan ürünlerden biri olup, söz konusu üretim esnasında oluşan atıksu asidik karakter sergilemektedir. Bu atıksuyun elektrokimyasal arıtımından önce ve sonra nötralize edilmesinin gerekip gerekmediğine karar vermede pH önemli bir işletme parametresi olarak ele alınmış ve farklı 0.3 ile 13.7 arasında değişen başlangıç pH’larında oksidasyon denemeleri yürütülmüştür. Elde edilen deneysel çalışma verilerinden hareket ile başlangıç pH’sındaki artışın ANDS oksidasyonunu hızlandırdığı sonucuna varılmıştır.

Manisankar ve diğerleri (2004), alkol üretim atıksuyunun grafit anot ve katotlar kullanarak indirekt oksidasyon prosesi ile elektrokimyasal arıtımını incelemiştir. Bu çalışmada boyutları 4.5 cm*8.2 cm*0.5 cm olan grafit elektrotlar kullanılmıştır. pH, akım yoğunluğu ve yardımcı elektrolit olarak ise NaCl, NaF ve NaBr’nin proses verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan alkol atıksuyu koyu kahverengi bir pigment olan melanoidin içermektedir. Söz konusu atıksuyun KOİ’si 12000–15000 mg/L, BOİ₅’i 7000–7200 mg/L ve TÇK’sı ise 2400 mg/L ‘dir. Başlangıç pH’sı 6.9–7.2 arasında değişen atıksuyun, çeşitli deney koşullarında arıtım sonrası pH’sında belirgin bir değişim söz konusu olmamış ve çıkış akımlarında pH 6.7 civarında ölçülmüştür.

Torres ve diğerleri (2003), boyaların endüstriyel üretiminde önemli bir ara ürün olan 5-amino-6methyl-2-benzimidazolone (AMBI) içeren atıksuyun elektrokimyasal arıtımı üzerinde çalışmışlardır. Söz konusu deneysel çalışmada sıcaklık, pH, akım

yoğunluğu ve atıksu konsantrasyonu gibi deneysel değişkenlerin elektrokimyasal arıtma verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada elektrokimyasal olarak arıtılan numunelerin biyolojik arıtılabilirliği toksisite ve biyolojik arıtılabilirlik açısından incelenmiştir.

Söz konusu çalışmada elektrokimyasal deneyler hacmi 150 mL olan tek kompartımanlı elektrolitik bir reaktörde yürütülmüştür. Anot olarak 40 cm² alanında Pt plaka, katot olarak ise zirkonyum spiral bir elektrot kullanılmıştır. Akım ve sıcaklık sırasıyla 2A ve 70°C’de sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmada kullanılan atıksuyun tuz içeriği oldukça yüksek olup; TOK’u 5053 mg C/L, KOİ’si 14350 mg O₂/L, pH’sı 6.3 olup, BOİ₅/KOİ oranı 0.01’dir (Torres ve diğ., 2003).

pH’nın giderme verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmada başlangıç pH değerleri 3, 6.3 (doğal başlangıç pH’sı) ve 11 olarak seçilmiş ve arıtma uygulaması bu pH değerlerinde yürütülmüştür. pH 6.3’de AMBI’nin pH 3 ve 11’e göre daha hızlı parçalandığı, elektrolizin 15 dakikasından sonra ise pH 6.3’de giderimin % 75 iken pH 3 ve ya 11’de sadece % 35 olduğu saptanmıştır (Torres ve diğ., 2003).

Kim ve diğerleri (2002), yaptıkları çalışmada pH, başlangıç boya konsantrasyonu, akım yoğunluğu, elektrot sayısı, elektrot malzemesi ve giriş debisi gibi işletme parametrelerinin sürekli elektrokoagülasyon prosesi ile dispers ve reaktif boya çözeltilerinden boya giderim verimleri üzerine etkilerini incelemiştir.

Bu deneysel çalışmada deneyler hacmi 1.65 L (boyutları 110 mm*100 mm*150 mm ve efektif hacmi 1.3 L) olan bir reaktörde yürütülmüştür. Elektrot olarak alanları 80 cm² ve boyutları 100 mm*100 mm*2 mm olan Al, Fe ve SUS (paslanmaz çelik) plakalar kullanılmıştır. Her anot akım dağılımını artırmak üzere 2 katodun arasına yerleştirilmiştir. Anot ve katotlar arası mesafe 0.5–3.0 cm olarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışmada KOİ’si 500-600 mg/L olan reaktif boyarmadde numuneleri ile KOİ’si 1400-1550 mg/L olan dispers boyarmadde örnekleri kullanılmıştır. Başlangıç pH’sının renk giderme verimi üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar, çözelti pH’sının Al(OH)₃(k) oluşumu için optimum pH aralığı olan pH 4-9 arasında olduğu sürece boya giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir. Bu çalışmada pH 4’den 9’a çıktığında boya giderim verimi yavaşça azalırken, pH 10’dan 12’ye çıktığında boya gideriminde

belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni gerek giderim mekanizmalarının gerekse oluşan türlerin pH ile değişim göstermesi ile izah edilmiştir. Al anotların kullanımı durumunda pH 2-3 arasında koagülasyonun ana mekanizması çift tabakanın bastırılmasıdır. Başlangıç pH'ı 4-9 arasında iken koagülasyon, adsorpsiyon yük nötralizasyonu veya yumak içinde tutulma ile yürütülmektedir. Baskın kimyasal türler de ayrıca başlangıç pH'sına göre farklıdır. Örneğin; Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ pH 2-3 arasında baskın iken $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ gibi polimerik türler pH 4-9 arasında oluşmakta ve $Al(OH)_3(k)$ olarak çökelmektedir. pH değeri 10'un üzerinde olduğu zaman monomerik anyon olan $Al(OH)_4^-$ miktarı artmakta ve buna bağlı olarak $Al(OH)_3(k)$ miktarı azalmaktadır. Bu neden ile başlangıç pH'ı 4 ile 9 arasında iken elde edilen boya giderim verimleri başlangıç pH'sı 10'un üzerinde iken elde edilen boya giderim verimlerinden daha büyük bulunmuştur. Söz konusu deneysel çalışmada güç tüketiminin de başlangıç pH'ından bağımsız olarak 39.0–39.5 Wsaatte sabit kaldığı rapor edilmiştir (Kim ve diğ., 2002).

Bayramoğlu ve diğerleri (2004) yaptıkları çalışmada tekstil atıksuyunun alüminyum ve demir elektrot kullanarak elektrokoagülasyon ile arıtılabilirliğini incelemiştir. Bu amaç doğrultusunda söz konusu çalışmada atıksu karakteristiklerinin ve işletme değişkenlerinin işletme maliyeti ve ayrıca KOİ ve bulanıklık giderim verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Söz konusu çalışmada KOİ'si 3422 mg/L, TOK'u 900 mg/L ve pH'ı 6.95 olan tekstil atıksuyu kullanılmıştır. Deneysel çalışma camısı plastikten yapılmış boyutları 65 mm*65 mm*100 mm olan ve içine 2 anot ve 2 katot olmak üzere 4 adet monopolar elektrot yerleştirilmiş bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan alüminyum ve demir elektrotların boyutları 46 mm*55 mm*3 mm olup, etkin elektrot alanı 78 cm² ve elektrotlar arası mesafe 11 mm'dir. Yürütülen deneysel çalışmada, alüminyum elektrot kullanılması durumunda, pH 6'nın üzerinde iken bulanıklık giderimi % 98, KOİ giderimi % 61-% 65 olarak ölçülmüştür. Demir elektrot kullanıldığında başlangıç pH'sı 3 ile 7'nin arasında iken bulanıklık ve KOİ giderimlerinin sırasıyla % 98–% 75 ve % 77-% 47'ye ulaştığı, pH 10'un üzerinde iken ise sırasıyla % 87 ve % 26'ya düştüğü saptanmıştır. Bu nedenle yürütülen deneysel çalışma koşullarında asidik ortamda alüminyum elektrotlar ile daha yüksek giderim verimi elde edilirken, nötr ve hafif alkali ortamda ise demir elektrotların daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Alüminyum elektrot kullanıldığında (toplam maliyetin % 78'i malzeme maliyeti) işletme maliyetinin

artan pH ile arttığı, demir elektrot kullanıldığında (toplam maliyetin % 62'si malzeme maliyeti) pH 5 ile 9 arasında iken işletme maliyetinin başlangıç pH'sından bağımsız olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada demir elektrot kullanılması durumunda işletme maliyeti alüminyum elektrota göre 3 kat daha düşük bulunmuştur.

Koby ve diğerleri (2005), Al anot kullanarak reaktif tekstil boyarmaddesi olan Levafix Orange E3 GA'nın elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımını incelemiştir. Bu çalışmada renk giderim verimi üzerinde başlangıç pH'sı, iletkenlik, akım yoğunluğu, boya konsantrasyonu ve elektroliz süresi gibi çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmada kullanılan elektrokoagülatör camı plastikten yapılmış olup, boyutları 65 mm*65 mm*110 mm'dir. 2 adet anot ve 2 adet katot olmak üzere 4 adet tek kutuplu elektrot kullanılmıştır. Elektrotların boyutları 46 mm*55 mm*3 mm olup, etkin elektrot alanı 78 cm² ve elektrotlar arası mesafe 11 mm'dir. Yapılan ön deneylerde manyetik olarak karıştırmanın giderim verimini artırdığı ve optimum karıştırma hızının 200 rpm olduğu tespit edilmiştir. pH 3 ile 9 arasındaki pH artışı ile renk giderim veriminin yavaş bir şekilde azaldığı, pH 9'un üzerindeki pH'larda ise hızlı bir şekilde düştüğü belirlenmiştir. Maksimum renk giderimi pH 3'de % 99.9 olarak, minimum renk giderimi ise pH 11'de % 76.6 olarak elde edilmiştir.

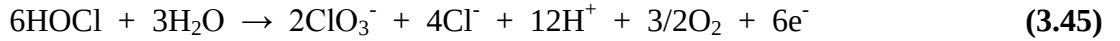
Koby ve arkadaşları (2005) tarafından pH'nın proses performansına etkisi baskın Al türlerinin çözelti pH'sına göre değişiklik göstermesi şeklinde izah edilmiştir. Örneğin; Al³⁺ ve Al(OH)²⁺ pH 2-3 arasında, Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺ gibi çeşitli polimerik türler ise pH 4-9 arasında oluşmakta ve Al(OH)₃(k) olarak çökmektedir. Elektrokoagülasyon sırasında ortam pH'sı bir noktaya kadar başlangıç pH'sı ile değişmektedir. 4 ile 9 arasındaki başlangıç pH değerleri için çözelti pH'sı, karmaşık Al³⁺/Al(OH)₃ sisteminin tamponlama kapasitesi nedeniyle hızlı bir şekilde 9 civarında sabitlenmektedir. Başlangıç pH'sı 9'dan yüksek olduğunda,



(3.44) reaksiyonu uyarınca OH⁻ iyonlarının tüketilmesi nedeniyle son pH'nın düşmesini sağlayan monomerik Al(OH)₄⁻ anyonu oluşmaktadır. Al(OH)₄⁻, renk gideriminde etkisi olmayan bir hidroks kompleks tür olup, 9'un üzerindeki pH'larda giderim veriminde bir düşüşe sebep olmaktadır. Özetle, asidik pH değerlerinden nötr

pH'ya doğru daha yüksek renk giderim verimleri elde edilmiş, bunun nedeni ise, alüminyum komplekslerinin ve adsorpsiyon ile renk gideriminden sorumlu çökeltilerin optimum şekilde pH 4-9 aralığında oluşumu şeklinde açıklanmıştır. Boyarmaddenin birim ağırlığı başına elektrot tüketim miktarları pH 3-9 aralığında 1.97-2.10 kg ve pH 9-11 aralığında ise 2.10-2.57 kg olarak hesaplanmıştır.

Rajkumar ve diğerleri (2006) yürüttükleri çalışmada, Reaktif Blue 19'un Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ anot kullanarak elektrokimyasal arıtımını incelemiştir. Bu deneysel çalışmada kullanılan reaktörün hacmi 1 litredir. Söz konusu reaktör içine anot ve katot elektrotlar arası mesafe 1 cm olacak şekilde dikey ve paralel olarak yerleştirilmiştir. Anot TiO₂-RuO₂-IrO₂ kaplı titanyum DSA olup, boyutu 10*15 cm'dir. Katot ise paslanmaz çelik olup, anot ile aynı boyuttadır. Elektrokimyasal arıtma uygulaması esnasında boya çözeltisi 200 rpm sabit hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. pH'nın renk giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmada renk gideriminin çözeltinin artan başlangıç pH'sı ile düştüğü, başlangıç pH'sının 4'den 9'a çıkması ile % 95 renk giderimi için gerekli olan yük yüklemesinin de 100 mA saat/L'den 160 mA saat/L'ye yükselmesi gerektiği tespit edilmiştir. Başlangıç pH'sı 10 olduğunda renk gideriminde belirgin bir düşüş gözlenmiş ve bunun nedeni daha yüksek pH koşullarında,



reaksiyonları uyarınca klorat veya perklorat oluşumu gözleneceğinden klor/hipoklorit oluşumunun azalması şeklinde açıklanmıştır. Bir diğer neden ise asidik pH koşullarında çözeltide klorun hipokloritten (0.94 V) daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olan HOCl (1.49 V) şeklinde bulunması şeklinde izah edilmiştir.

Rajkumar ve Kim (2006) tarafından yürütülen çalışmada ise azo, antrakınon ve triazin gruplarını içeren 9 farklı boya bileşiğinin klor içeren ortamda elektrokimyasal metot ile giderimi incelenmiştir. Düşük maliyeti nedeniyle elektrolit olarak NaCl kullanılırken, elektrot olarak ise titanyum bazlı DSA kullanılmıştır. Katot paslanmaz çelikten yapılmıştır. Etkin yüzey alanları sırasıyla 27.7 ve 50 cm² olan anot ve katot dikey ve paralel olarak yerleştirilmiştir. Elektrotlar arası mesafe 10 mm olarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan reaktörün hacmi ise 1 L'dir. Çözelti sürekli olarak 300 rpm hızda manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

4.3'den 9.4'e değiştirilen başlangıç pH'sının renk giderimi üzerinde önemli bir etkisinin bulunmadığı rapor edilmiştir. Bunun sebebi klor/hipoklorit oluşumunun başlangıç pH koşullarına bağlı olmaması şeklinde açıklanmıştır (Rajkumar ve Kim, 2006).

Akım Yoğunluğunun Etkisi :

Koby ve diğerlerinin (2003) demir ve alüminyum elektrotlar kullanarak tekstil atıksularının arıtımı için elektrokoagülasyon yöntemini uyguladıkları çalışmada, 10 dakikalık bir arıtma süresinde aynı verimde bulanıklık ve KOİ giderimi için demir elektrot 80–100 A/m²'lik bir akım yoğunluğu gerektirirken, alüminyum elektrot 150 A/m²'lik bir akım yoğunluğu gerektirmiştir. Elektrot tüketimi, 80 A/m²'lik akım yoğunluğunda her iki elektrot malzemesi için de birbirine yakın bulunmuştur. 100 A/m²'lik bir akım yoğunluğu için alüminyum elektrodun demir elektrottan % 67 daha fazla enerji tükettiğı saptanmıştır. Bu verim ve tüketim değerleri karşılaştırılarak, elektrot malzemesi olarak demirin alüminyumdan daha üstün olduğu sonucuna varılmıştır.

Daneshvar ve diğerleri (2004) tarafından azo boyası (Acid Red 14) içeren bir numunenin elektrokoagülasyon yöntemiyle renk giderimi etkinliğini incelemek için yürütölen deneysel çalışmada akım yoğunluğunun 40 A/m²'den 60 A/m²'ye artması sonucu renk giderim verimi de % 52.10'dan % 91.2'ye yükselmiştir. Bunun sebebi akım yoğunluğunun artmasıyla anot ve katotta iyon üretiminin artması sonucu, çözeltideki flok oluşumunun da artması şeklinde izah edilmiştir. 50 mg/L'lik boyarmadde içeren numune için optimum akım yoğunluğu 60 A/m² ile 80 A/m² arasında bulunmuştur. Tek kutuplu elektrotların paralel bağlanması sonucunda akım yoğunluğunun etkisini belirlemek amacıyla yürütölen deneyler söz konusu pilin renk gideriminde basit bir elektrokimyasal pilden daha etkili olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada sabit boya konsantrasyonunda (50 mg/L), sabit elektrotlararası mesafede (1 cm) akım yoğunluğunun renk giderim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Akım yoğunluğu yaklaşık 30 A/m² iken renk giderim verimi % 90'dan daha fazla bulunmuştur. Tek kutuplu elektrotların seri bağlanması sonucunda akım yoğunluğunun etkisini saptamak amacıyla kurban elektrotların her çifti iç tarafa ve dıştaki elektrotlarla içten bir bağlantısı bulunmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Sonuçlar; tek kutuplu elektrotların seri bağlanması ile elde edilen pil sisteminin, renk gideriminde basit bir elektrokimyasal pilden daha etkili olduğunu göstermiştir. Boya

konsantrasyonu 50 mg/L, elektrotlararası mesafesi 1 cm ve akım yoğunluğu 20 A/m² olan sistemde % 90'ın üzerinde renk giderim verimi sağlanmıştır. Ayrıca söz konusu çalışmada seri bağlı elektrotların paralel bağlı elektrotlara göre daha etkin olduğu rapor edilmiştir. Verimdeki bu artış, seri bağlı durumda belli bir akım yoğunluğuna erişebilmek için gerekli olan yüksek potansiyelden kaynaklanması ile açıklanmıştır. Bu çalışmada seri bağlı sistemde paralel bağlı sisteme göre daha fazla flok oluşturulduğu ve bu nedenle de renk giderim veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir.

Daneshvar ve arkadaşları (2004) tarafından çift kutuplu elektrotlu bir elektrokoagülasyon reaktöründe akım yoğunluğunun etkisini incelemek amacıyla yürütülen çalışmada kurban demir elektrotlar 2 paralel elektrot arasına elektriksel bağlantı olmaksızın yerleştirilerek sadece 2 kutuplu elektrotlar elektrik güç kaynağına bağlanmıştır. Yürütülen deneyler, tek kutuplu elektrotlu elektrokoagülasyon pilinin renk gideriminde çift kutuplu elektrokoagülasyon pilinden daha yüksek etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir. 50 mg/L'lik konsantrasyona sahip bir boyarmadde numunesinde elektrotlararası mesafenin 1 cm olması durumunda, akım yoğunluğu yaklaşık 90 A/m² iken % 90'ın üzerinde renk giderim verimine ulaşılmıştır.

Chen ve diğerleri (2000) tarafından restoran atıksularında elektrokoagülasyonun optimizasyonu amacıyla yürütülen çalışmada akım yoğunluğu sabit bir yük yüklemesi değerinde (6.63 F/m³) 12.5–108.9 A/m² gibi geniş bir skalada değişmesine rağmen, KOİ ve yağ ve gres giderimlerinde hiçbir değişim gerçekleşmemiştir. Buradan söz konusu atıksuların arıtımında akım yoğunluğundaki artış ile birlikte elektroliz voltajı ve güç gereksiniminde de artış meydana geldiğinden yüksek akım yoğunluğu kullanmanın avantajlı olmadığı ve arıtma verimini asıl etkileyen parametrenin yük yüklemesi olduğu sonucuna varılmıştır. Giderim verimlerinin başlangıçta keskin bir şekilde artış gösterdiği, yük yüklemesi 4 F/m³'ü geçtikten sonra ise giderim verimlerinin KOİ için % 88.9'da, yağ ve gres için % 99.9'da sabitlendiği gözlenmiştir. Bu sonuçlardan hareket ile optimum yük yüklemesinin keskin artışın son noktası olan 1.67 F/m³ değeri olduğuna karar verilmiştir. Aynı zamanda çıkış suyunun bu yük yüklemesi değerinde renksiz bir görünüme sahip olduğu da gözlenmiştir.

Zeytinyağı üretim atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımında akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerinde etkisinin araştırıldığı bir çalışmada; voltaj 1.2 V, proses süresi 10 dk, pH 6.2 ± 0.2 değerinde sabit tutularak $10\text{--}40 \text{ mA/m}^2$ akım yoğunluğu aralığında akım yoğunluğundaki artışın KOİ giderim verimini de artırıcı yönde rol oynadığı belirlenmiştir (İnan ve diğ., 2004).

Bu çalışmada alüminyum anot kullanıldığında, akım yoğunluğundaki artış renk gideriminde de artışa neden olmuştur. Demir anot kullanıldığında ise maksimum renk giderim verimine akım yoğunluğu 20 mA/m^2 'nin altında iken ulaşılmıştır (İnan ve diğ., 2004).

Alinsafi ve arkadaşları (2005) yürüttükleri deneysel çalışmada, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve başlangıç pH'sının reaktif boya içeren tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımı üzerinde etkilerini incelemiştir. Reaktif tekstil boya çözeltisi 50 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Tekstil atıksuyunu karakterize etmek amacıyla sentetik olarak hazırlanmış numune hidroliz olmuş reaktif boyaların çözünmesi ile elde edilmiştir. Bu numunenin pH'sı 10'a ve iletkenliği ise NaCl ilavesiyle 4.7 mS/cm 'ye ayarlanmıştır. Bu çalışmada % 90–95 renk giderim verimi sağlayacak şekilde optimum akım yoğunluğu değeri 12 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Renk giderimi baz alınarak yapılan arıtma deneyleri sonucunda % 30–36 civarında bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, elektrokoagülasyonun, reaktif boya içeren ve yüksek pH'ya sahip tekstil atıksularında renk ve toplam organik karbon gideriminde oldukça etkin bir proses olduğu ve proses veriminin, akım ve reaksiyon süresinden oldukça etkilendiği görülmüştür.

Vaghela ve diğerleri (2005) tarafından reaktif azo boyarmaddelerinin bir karışımını içeren numunede elektrokimyasal yöntem ile renk ve organik madde giderimini incelemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmada % 50 seyreltilmiş örnek reaktöre 3 farklı akış hızında (5, 10 ve 15 ml/dk) beslenmiştir. Elektroliz, belli bir akış hızında 9 ile 40 mA/cm^2 arasında değiştirilerek yürütülmüştür. Maksimum renk giderimi 39.9 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve 5 ml/dk akış hızı değerinde % 99.2 olarak saptanmıştır. Maksimum KOİ giderimi 39.9 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerinde % 81, kontakt süresi ise 18 dakika olarak bulunmuştur. Üç farklı akış hızında ve dört farklı akım yoğunluğunda yürütülen deneyler sonrası numunenin elektriksel iletkenliğinin $87\text{--}90 \text{ mmhos/cm}$ arasında değişmeden kaldığı belirlenmiştir. Bu da Cl⁻ konsantrasyonunun çıkış suyunda sabit olması ile izah edilmiştir.

Ge ve arkadaşları (2004) tarafından çamaşırhane atıksularının arıtımında çift kutuplu elektrokoagülasyon–elektroflotasyon prosesi kullanılarak yürütülen çalışmadan elde edilen sonuçlar, bulanıklık, KOİ ve yüzey aktif madde gideriminin artan akım ile arttığını göstermiştir.

Bejankiwar ve diğerleri tarafından fotoğraf ünitelerinden kaynaklanan atıksuların dökme demir elektrot kullanılarak elektrokimyasal oksidasyonu ile arıtımını incelemek için yürütülen çalışmada, atıksu üzerinde yapılan ön elektroliz deneyleri, yüksek akım yoğunluğunda (154 A/m^2) önemli miktarda KOİ giderimi için anot olarak dökme demirin kullanılabileceğini göstermiştir. Akım yoğunluğunun 154 A/m^2 'den 347 A/m^2 'ye arttırılması ile elektroliz süresi 6 saatten 4.5 saate düşmüştür. Bunun sonucu olarak toplam güç tüketimi giderilen her KOİ kg'ı başına 10.62 kw saatten 10.42 kw saate inmiştir.

Socha ve arkadaşları (2005) ANDS'nin fotoelektrokimyasal oksidasyon ile arıtımında akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla 0.4 A 'lık akım $2\text{--}60 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip elektrotlardan geçirilerek elektroliz denemeleri gerçekleştirilmiştir. Anot alanındaki 2 cm^2 'den 20 cm^2 'ye kadar artış substrat dönüşümünde lineere yakın bir artışa neden olmuştur. Diğer bir ifade ile 20 cm^2 'ye kadar artan elektrot alanı ile ANDS gideriminde lineer bir artış tespit edilmiştir. 20 cm^2 'nin üzerindeki elektrot alanlarında ise substrat dönüşümünde bir iyileşme söz konusu olmamıştır. Bu nedenle çalışmada optimum akım yoğunluğu $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ olarak rapor edilmiştir.

Kaur ve arkadaşları, düzenli depolama alanı çöp sızıntı sularının elektrokimyasal oksidasyon ile arıtılabilirliği üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışmada gerçek örneklerin yanı sıra sentetik olarak hazırlanmış numuneler de kullanılmıştır. Söz konusu sentetik numune 1000 mg/L Cl^- , 250 mg/L NH_4^+ ve 1000 mg/L KOİ muhteva edecek şekilde hazırlanmıştır. Çöp sızıntı suları ise $450\text{--}2670 \text{ mg/L}$ arası değişen KOİ, $219\text{--}1095 \text{ mg/L}$ amonyak, $2118\text{--}6876 \text{ mg/L Cl}^-$ içeren bir yapı sergilemiştir. Kullanılan reaktörün hacmi 3 L olup, anot, titanyum üzerine rutenyum ve iridyum dioksit kaplama ile elde edilmiştir. Bu çalışmada düşük akım yoğunluğunun (2.4 mA/cm^2) etkisi incelenmiş ve uygulanabilir olduğunu gösterilmiştir. Bu akım yoğunluğunda yaklaşık % 65 KOİ giderimi elde edilmiştir. Aynı zamanda arıtım sonucunda renksiz çözeltiler elde edilerek, bu tip numunelerde elektrokimyasal arıtımın renk gideriminde de etkili olduğu gösterilmiştir. Amonyak

giderimi ise Cl_2/HOCl reaksiyonunun olduğu durumlarda % 100'e ulaşmıştır. Ayrıca bazı örneklerin BOİ/KOİ oranlarının da arttığı saptanmıştır.

Manisankar ve arkadaşları (2004) tarafından alkol üretim atıksularının grafit anot ve katotlar kullanarak indirekt oksidasyon prosesi ile elektrokimyasal arıtımını incelemek için yürütülen deneysel çalışmada, akım yoğunluğunun arıtma verimi üzerine etkisini inceleyebilmek için sabit pH'da farklı akım yoğunluklarında denemeler yürütülmüş ve maksimum giderme verimleri pH 7'de, 5 A/dm^2 akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Bu uygulama koşullarında maksimum % 65.4 KOİ, % 86.5 BOİ ve % 95 renk giderimi sağlanmıştır.

Fernandes ve diğerleri (2004) tarafından gerçekleştirilen deneysel çalışmada bir monoazo boya olan C. I. Asit Orange 7 (AO7) boyarmaddesinin bor ile kaplanmış elmas anodun (alanı 10 cm^2) kullanıldığı elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Bu deneysel çalışma 0.25 L hacminde ve 3 elektrotlu bir reaktörde yürütülmüştür. Katot olarak alanı 40 cm^2 olan bakır bir plaka kullanılmıştır. Potasyum klorür (KCl) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) yardımcı elektrolitleri kullanılan bu çalışmada, elektrolit konsantrasyonu, giriş boya konsantrasyonu ve akım yoğunluğu gibi değişkenlerin renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Elektrolit olarak 0.035 M (4970 mg/L) Na_2SO_4 kullanılarak ve 20 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda akım yoğunluğunun renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada renk giderim hızının akım yoğunluğundan bağımsız olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, literatürde belirtildiği üzere oksidasyon hızının elektron akış hızı ile değil, difüzyon (boya moleküllerinin çözeltiden anot ara yüzeyindeki çözeltiliye difüzyonu) ile kontrol ediliyor olması şeklinde izah edilmiştir (Fernandes ve diğ., 2004).

Torres ve diğerleri (2003) tarafından AMBI içeren atıksuyun elektrokimyasal arıtımında akım yoğunluğunun arıtma verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen denemelerde 25 ile 75 mA/cm^2 arasında değişen akım yoğunluklarında çalışılmıştır. Elektrolizin ilk 15 dakikasında pH'nın 6.3'den 4'e düştüğü, yine bu akım yoğunluğu aralığında parçalanma hızlarının AMBI'nin anoda kütle transferi tarafından sınırlandırıldığı tespit edilmiştir. 45 dakikalık reaksiyon

süresinden sonra % 100 AMBI arıtımı sağlanmış ve akım yoğunluğunun elektrokimyasal arıtma prosesini etkilemediği görülmüştür.

Golder ve diğerleri (2005), metilen mavisi ve eosin sarısı içeren sentetik olarak hazırlanmış numunelerde renk ve KOİ gideriminin yanı sıra elektro-proses sırasında iletkenlik değişimi, güç tüketimi ve üretilen çamurun kalite ve miktarını belirlemek amacıyla bir çalışma yürütmüştür. Bu çalışmada kesikli bir elektrolitik pil ve boyutları 15 cm*2 cm*1.5 cm, yüzey alanı 6.2 cm² olan çelik elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlararası mesafe 1.2 cm olarak seçilmiştir. Deneylerde kullanılan numunelerin KOİ'leri metilen mavisi ve eosin sarısı için sırasıyla 240 ve 140 mg/L'dir. Yürütülen bu deneysel çalışmada 16.1 mA/cm² akım yoğunluğunda elektrolizin ilk 5 dakikası sonunda yaklaşık % 97 metilen mavisi giderimi sağlanmıştır. Eosin sarısı içeren numunede aynı düzeyde renk giderme verimine ulaşılması için gerekli olan süre 15 dk olarak saptanmıştır. 16.1 mA/cm² akım yoğunluğunda elektrolizin ilk 5 dakikası sonunda yaklaşık % 87 ve % 78 (metilen mavisi ve eosin sarısı için sırasıyla) KOİ giderimi elde edilirken, 25 mA/cm² akım yoğunluğunda ise % 87 ve % 99 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu çalışmada prosesin ilk 4 dakikasına kadar ve ayrıca akım yoğunluğunun 12.5 mA/cm²'ye artması sonucu iletkenlik düşüş göstermiştir. Daha sonra tekrar artmış ve en sonunda da biraz düşmüştür. İletkenlikte meydana gelen başlangıçtaki hızlı düşüşün elektrokoagülasyon teorisi ile örtüşmekte olduğunu vurgulamışlardır.

Kim ve diğerleri (2002) tarafından sürekli elektrokoagülasyon prosesi ile dispers ve reaktif boya çözeltilerinden boya giderimini incelemek amacıyla yürütülen çalışmada akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen deneylerde akım yoğunluğu 2.0 mA/cm²'den 4.5 mA/cm²'ye çıktığında boya gideriminin % 98'den % 99.4'e yükseldiği gözlenmiştir. Söz konusu deneylerde akım yoğunluğunun 2.0 mA/cm²'den 4.5 mA/cm²'ye artmasıyla güç tüketimi de 10.0 Wsaatten 39.5 Wsaate artması üzerine güç tüketiminin de direkt olarak uygulanan akım yoğunluğu ile orantılı olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada güç tüketimi hesaplanırken sadece boya giderimi için elektrokoagülasyonun güç gereksinimi dikkate alınmış, pompalamada kullanılan enerji hesaba katılmamıştır.

Bayramoğlu ve diğerleri (2004) tarafından tekstil atıksuyunun alüminyum ve demir elektrot kullanarak elektrokoagülasyon ile arıtımında akım yoğunluğu ve işletme süresinin KOİ ve bulanıklık giderim verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla

yürütülen deneysel çalışmada, sabit işletme süresinde (10 dk) alüminyum elektrot kullanılması (yük yükleme yaklaşık 28 F/m^3 'e denk iken) durumunda etkin bir giderim verimi sağlanması için akım yoğunluğunun minimum 150 A/m^2 olması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Demir elektrot kullanılması (yük yükleme yaklaşık 17 F/m^3 'e eşit iken) durumunda ise etkin giderim verimi için bu değer $80\text{--}100 \text{ A/m}^2$ aralığı olarak tespit edilmiştir. Alüminyum elektrot için artan akım yoğunluğu ile enerji maliyetinin arttığı buna karşın elektrot maliyetinin azaldığı saptanmıştır. Demir elektrot kullanımı durumunda ise işletme maliyeti akım yoğunluğunun lineer bir fonksiyonu olarak elde edilmiş ve akım yoğunluğunun 50'den 200 A/m^2 'ye artması sonucu elektrot maliyetinin işletme maliyetine oranı % 48'den % 62'ye yükselmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen deney sonuçlarından hareket ile yapılan maliyet hesapları sonucu demir elektrot için işletme maliyeti yaklaşık $0.1 \text{ US\$ / kg}$ giderilen KOİ, alüminyum elektrot için ise $0.3 \text{ US\$ / kg}$ giderilen KOİ olarak bulunmuştur. Elektrot tüketim maliyeti toplam maliyetin demir için yaklaşık % 50'sine, alüminyum için % 80'ine eşit olarak elde edilmiştir (Bayramoğlu ve diğ., 2004).

Koby ve diğerleri (2005) tarafından reaktif tekstil boyası olan Levafix Orange E3 GA'nın giderimi için Al anot kullanarak elektrokoagülasyon prosesinin verimini incelemek amacıyla yürütülen deneysel çalışmada, uygulanan akım yoğunluğunun 100'den 250 A/m^2 'ye artması ile renk giderim veriminde önemli bir değişim olmadığı, etkin bir renk giderim verimi için (% 96) minimum 100 A/m^2 akım yoğunluğunun yeterli olduğu saptanmıştır. Yüksek akım yoğunluklarında alüminyumun anodik çözünmesi arttığından kirletici giderimi için önemli miktarda çökelti oluştuğu ayrıca kabarcık oluşum hızı arttığından ve artan akım yoğunluğu ile kabarcık boyutu küçüldüğünden H_2 flotasyonu ile yüksek kirletici giderim verimi sağlandığı sonucuna varılmıştır.

Akım yoğunluğunun 25'den 250 A/m^2 'ye artması ile elektrot tüketiminde 0.18'den $0.75 \text{ kg elektrot/kg boyaya}$, enerji tüketiminde ise 6'dan $199 \text{ kW saat/kg boyaya}$ artış meydana gelmiştir (Koby ve diğ., 2005).

Rajkumar ve diğerleri (2006) tarafından Reaktif Blue 19'un (RB-19) $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ anot kullanarak yürütülen elektrokimyasal arıtımında akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 100 mg/L RB-19 ve 1.5 g/L NaCl

içeren numunelerde akım yoğunluğu 7.22 mA/cm^2 ile 36.10 mA/cm^2 arasında değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlardan artan akım yoğunluğu ile RB-19'un arıtımı için gerekli yük yüklemesi değerinin azaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeni yazarlar tarafından daha yüksek akım yoğunluklarında oluşan klor/hipoklorit miktarının da fazla olması şeklinde izah edilmiştir. Bu çalışmada renk gideriminin 18.05 mA/cm^2 akım yoğunluğuna kadar arttığı, bu akım yoğunluğunun üzerindeki değerlerde renk giderme verimindeki artışın fazla olmadığı belirlenmiştir.

İletkenliğin Etkisi :

Koby ve diğerleri (2003) tekstil atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında demir ve alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda enerji ve elektrot tüketimlerinin artan atıksu iletkenliği ile azaldığını ve yüksek iletkenliğin yüksek proses performansı için arzu edilen bir özellik olduğunu rapor etmiştir.

Chen ve diğerleri (2000) restoran atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımını optimize etmek için iletkenliği artırmak amacıyla uygulamayı tuz ilave ederek gerçekleştirmiştir. Denemeler $443\text{--}2850 \text{ }\mu\text{S/cm}$ gibi oldukça geniş bir iletkenlik aralığında yürütülmüş ve çalışılan koşullarda KOİ ve yağ ve gres gideriminde belirgin bir iyileşme tespit edilememiştir.

Aynı yük yüklemesi değerinde, iletkenliğin $443 \text{ }\mu\text{S/cm}$ 'den $2850 \text{ }\mu\text{S/cm}$ 'ye artmasıyla elektrotlararası voltaj 7.25 V 'dan 1.8 V 'a ve güç gereksinimi ise 1.29 kwh/m^3 'den 0.32 kwh/m^3 'e düşmüştür. Bu noktadan hareket ile söz konusu atıksuya tuz ilavesinin kirletici giderim verimini artırmadığı ancak önemli ölçüde güç tüketimini azalttığı sonucuna varılmıştır (Chen ve diğ., 2000).

Kim ve diğerleri (2002) sürekli düzendeki elektrokoagülasyon prosesi ile dispers ve reaktif boya çözeltilerinin arıtımında elektrot sayısının 4'den 7 çifte çıkarılması durumunda boya giderim veriminin % 87.9'den % 98.3'ye yükseldiğini buna karşın elektrot çifti sayısının artmasıyla güç tüketiminin azaldığını rapor etmiştir. Bunun sebebi elektriksel iletkenliği direkt olarak yanal alan ile orantılı olması ve dolayısıyla elektrot sayısı arttığında akım kaynağı olarak yanal alanın da orantılı olarak artması şeklinde izah edilmiştir. Zira elektrodun geniş yüzey alanı nedeni ile yüksek akım verimi oluşmaktadır. Akım yoğunluğundaki artış güç tüketiminin 62.0 Wsaatten 39.5 Wsaate düşmesine neden olmuştur. Böylece boya giderim verimi artıp arıtma maliyeti azalmıştır. Deneysel çalışma verilerinden hareket ile elektrolitlerin

iletkenliğinin boya giderim verimini ve güç tüketimini etkilediği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada elektriksel iletkenliğin direkt olarak 2 elektrot arasındaki mesafe ile orantısız olduğu, anot ve katotlar arası mesafe arttığında direnç ve güç tüketiminin de arttığı saptanmıştır. Bununla birlikte boya gideriminin ters bir davranış sergilediği ve mesafenin 0.5 cm'den 3.0 cm'e artmasıyla giderme veriminin % 80.8'den % 48.8'e düştüğü rapor edilmiştir.

Bayramoğlu ve diğerleri (2004) tarafından tekstil atıksuyunun alüminyum ve demir elektrot kullanarak elektrokoagülasyon ile arıtımı üzerine yürütülen çalışmada hem alüminyum hem de demir için 1000–4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik aralığında bulanıklık giderim verimi neredeyse aynı kalırken artan iletkenlik ile KOİ giderim veriminin alüminyum elektrot için biraz azaldığı demir elektrot için ise biraz arttığı rapor edilmiştir. Bu çalışmada her 2 elektrot malzemesi için de işletme maliyetinin artan iletkenlikle azaldığı görülmüştür. Alüminyum için elektrot tüketim maliyetinin toplam maliyete oranı yaklaşık % 76 iken demir için bu oran iletkenliğin 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'den 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'ye artmasıyla % 33'den % 58'e yükseldiği saptanmıştır.

Koby ve diğerleri (2005) reaktif tekstil boyarmaddesi Levafix Orange E3 GA'nın Al anot kullanarak elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımında iletkenliğin proses verimi üzerine etkisi numuneye elektrolit olarak NaCl ilavesi yapılarak incelenmiştir. 250–4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında artan iletkenlik ile renk giderim veriminde ve pil voltajında bir düşüş saptanmıştır. Bu çalışmada renk giderimindeki düşüş, sulu ortam iletkenliğinin değişmesi sonucu iyonik güçteki değişim ile açıklanmıştır.

İletkenliğin artması ile enerji tüketiminin 102 kW saat/kg boyadan 13.3 kW saat/kg boyaya düştüğü, elektrot tüketiminin ise iletkenliğin 250–4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında değişmesi ile 1.93 ile 2.20 kg elektrot/kg boya arasında değiştiği tespit edilmiştir (Koby ve diğ., 2005).

İşletme Süresinin Etkisi :

Koby ve diğerleri (2003) tekstil atıksularının demir ve alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımında işletme süresinin giderme verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla 100 A/m^2 sabit akım yoğunluğunda çalışmıştır. Alüminyum elektrotlar durumunda 15 dakikanın yüksek giderme verimi elde etmek için yeterli bir süre olduğunu, demir elektrotlar durumunda ise bundan % 50 daha fazla bir sürenin gerekli olduğunu saptamıştır. Bu çalışmada akım yoğunluğu ve

işletme süresinin etkisi birbirine benzer olduğu söz konusu iki değişkenin tek bir değişken olarak ifade edilebileceğini sonucuna varılmış, bu tek değişken ise F/m^3 olarak açıklanan yük yükleme kavramı olarak ifade edilmiştir. Bu kavramın proses optimizasyon çalışmalarını büyük ölçüde kolaylaştıracağı vurgulanmıştır.

Gürses ve diğerleri (2002), tekstil boyası içeren atıksularda akım yoğunluğu, pil voltajı, karıştırma hızı ve elektroliz süresinin elektrokoagülasyon prosesi ile renk giderimi üzerine etkilerini araştırmıştır. Deneysel çalışmada 4 cm*4 cm'lik demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile sağlanmış, pil voltajı ve akım ise dijital olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan hareket ile karıştırma hızı dışında, pil voltajı, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi arttığında renk giderme yüzdesinin de arttığı rapor edilmiştir. Bu çalışmada, akım yoğunluğu ile elektroliz süresi arasındaki ilişkinin ve boya türü ile elektrokoagülasyon arasındaki ilişkinin önemi, hidroliz türlerinin, anot–katot mesafesi ve elektroliz süresine olan bağlılığı ile açıklanmıştır.

Acid Red 14 içeren bir çözeltinin elektrokoagülasyon yöntemiyle renk gideriminde elektroliz süresinin 2 dakikadan 4 dakikaya artması sonucu verim % 31.76'dan % 95.24'e yükselmiştir (Daneshvar ve diğ., 2004). Renk giderim verimi doğrudan doğruya elektrotlarda üretilen iyonların konsantrasyonuna bağlı olduğundan elektroliz süresi arttığında iyonların ve iyonların hidroksit floklarının konsantrasyonunda da bir artış meydana geldiği düşünülmüştür. Bu çalışmada 50 mg/L'lik boya konsantrasyonuna sahip bir çözelti için yaklaşık 80 A/m²'lik akım yoğunluğuna sahip bir arıtma biriminin optimum elektroliz süresi 4 dakika olarak belirlenmiştir.

İnan ve arkadaşları (2004) zeytinyağı üretim atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımında pH 6.2±0.2, voltaj 1.2 V ve akım yoğunluğu 20 mA/m²'de sabit olmak üzere 2, 4, 6, 10, 15, 20 ve 30 dk reaksiyon sürelerinde demir ve alüminyum elektrotları için KOİ giderimlerinin zamana karşı artış gösterdiğini rapor etmiştir. Bu çalışmada optimum süre ise 10–15 dk arası olarak tespit edilmiştir. Hem demir hem de alüminyum elektrot kullanılması durumunda artan proses süresi ile birlikte renk gideriminde de artış gözlenmiştir. 2 dk gibi kısa bir sürede bile renk giderim verimleri demir için % 78, alüminyum için % 82 gibi yüksek değerler olarak ölçülmüştür. Proses süresinin 10–30 dk arasında alınması durumunda giderim verimleri % 96'lara ulaşmıştır. Bu nedenle optimum KOİ giderim yüzdeleri de

düşünülerek çalışmada kullanılan atıksu ve koşullar için optimum proses süresi olarak 10 dk kabul edilmiştir. Ayrıca farklı proses süreleri için AKM giderimi incelenmiştir. Fe ve Al anotlar, sabit pH (6.2) ve sabit akım yoğunluğu (20 mA/m^2) değerlerinde test edildiğinde, proses süresindeki artışın (2 dk'dan 20 dk'ya) AKM gideriminde de (% 48'den % 68'e) bir artışa sebep olduğu görülmüştür.

Alinsafı ve arkadaşları (2005) tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımı üzerinde yürüttükleri çalışmada endüstriyel atıksularda karakteristiklerin günden güne değişebilmesi ve bu yüzden işletme parametrelerinin optimum değerlerine karar vermenin güç olduğunu vurgulayarak % 90–95 arasında bir renk giderim yüzdesi sağlayacak elektroliz süresi ve optimum akım yoğunluğunu optimum işletme koşulu olarak belirlemişlerdir. Buna göre söz konusu çalışmada optimum elektroliz süresi 105 dk olarak saptanmıştır.

Laridi ve diğerleri yürüttükleri çalışmada, domuz ahır atıksuyunun çelik veya alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada sıvı domuz gübresi biofiltrasyon prosesinden çıkan ve 800–1200 mg/L arasında bir KOİ 'ye sahip olan çıkış suyu kullanılmış ve elektrokimyasal arıtım akrilik malzemeden yapılmış efektif hacmi 1.7 L olan kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Paralel metal plakalardan oluşan elektrotların yüzey alanları 110 cm^2 olup; birbirinden 1.5 cm uzağa yerleştirilmiş ve atıksu içine daldırılmışlardır. Söz konusu elektrotlar 2 farklı düzende yerleştirilmiştir. İlk düzenlemede 8 adet paralel alüminyum elektrottan sadece en dıştaki 2 elektrot güç kaynağına bağlanmıştır. Geriye kalan 6 elektrot aralara yerleştirilmiş, çift kutuplu elektrot olarak görev görmüştür. İkinci düzenlemede ise 8 adet çelik elektrodun her biri ayrı ayrı güç kaynağına bağlanmıştır. Böylece 4 anot ve 4 katot olmak üzere tek kutuplu elektrot sistemi oluşturulmuştur. Bu çalışmada elektrokimyasal arıtma 10, 20 ve 30 dk olmak üzere farklı sürelerde yürütülmüş ve elektrotların her iki farklı düzenlenmesinde de artan reaksiyon süresi ile KOİ gideriminde artış meydana gelmiştir. Reaksiyon sonunda ulaşılan pH'lar ise proses süresinden bağımsız olarak birbirine çok yakın değerler şeklinde elde edilmiştir. Bu çalışmada en yüksek KOİ giderimi alüminyum elektrot kullanıldığında ve proses süresi 30 dakika olduğunda % 65.2 olarak ölçülmüştür. Bu uygulamanın toplam maliyeti (tüketilen enerji ve metalik çamur uzaklaştırılması olmak üzere) $3.59 \text{ \$/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Çelik

elektrot kullanıldığında ise 30 dk'lık proses süresi için en yüksek KOİ giderimi % 68.3 olarak ölçülmüş ve bu durumda toplam maliyet 6,60 \$/m³ olarak bulunmuştur.

Çamaşırhane atıksularının çift kutuplu elektrokoagülasyon–elektroflotasyon prosesi ile arıtımında KOİ gideriminin hidrolik bekletme süresindeki artış ile arttığı rapor edilmiştir (Ge ve diğ., 2004). Ancak elektrokimyasal reaktörün toplam hacminin atıksu debisine oranı olarak açıklanan hidrolik bekletme süresinin 10 dakikadan sonraki değerlerinde KOİ giderimini etkilememiş ve giderim verimi pratik olarak değişmemiştir.

Socha ve arkadaşları (2005) yürüttükleri çalışmada ANDS'nin fotoelektrokimyasal oksidasyon ile arıtımında elektroliz süresinin 4 saate artmasıyla KOİ gideriminde de artış olduğunu rapor etmiştir. Bu çalışmada aynı zamanda 4 saatin üzerindeki reaksiyon sürelerinde ilave bir KOİ gideriminin sağlanmadığı vurgulanmıştır.

AMBI (5-amino-6methyl-2-benzimidazolone) içeren atıksuyun ön denemeler ile belirlenen optimum koşullarda (seyrelme faktörü 1/5, pH 6.3, sıcaklık 70 °C ve akım yoğunluğu 50 mA/cm²) elektrokimyasal arıtma deneyinde AMBI'nın tamamının reaksiyonun ilk 5 dakikasında hızlı bir şekilde parçalanarak ara ürünlere dönüştüğü belirlenmiştir (Torres ve diğ., 2003). TOK'un, reaksiyonun ilk 10 dakikasında çok az bir değişim gösterdiği ve bu süreyi takip eden 35 dakika içinde yavaş bir hız ile azaldığı belirlenmiştir. AMBI'nın tamamının parçalanarak ara ürünlere dönüşmesinin gerçekleştiği ilk 45 dakikadan sonra TOK gideriminde hızlı bir artış gözlenmiş ve 135 dakika sonunda % 70'lik TOK giderimi sağlanmıştır. Elde edilen bu verilerden hareket ile AMBI'nın parçalanması ile oluşan ara ürünlerin kolay mineralize olabilir bir yapı sergilediği sonucuna varılmıştır. 135 dakikadan sonraki sürelerde belirgin bir TOK giderimi sağlanamamıştır.

Bu çalışmada AMBI'nın elektrokimyasal arıtımı esnasında toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan ara ürünlerin oluştuğu ve bu ara ürünlerin parçalanması durumunda toksisitenin belirgin bir şekilde azaldığı ve biyolojik parçalanabilirliğin önemli derecede arttığı gözlenmiştir. Söz konusu çalışmada numunenin yapılan biyolojik uygunluk testlerine göre elektroliz süresi 4 saate uzatıldığında biyolojik arıtıma uygun hale geldiği diğer bir ifade ile “elektrolize tabi tutulan atıksuyun tam mineralizasyonu için biyolojik bir arıtım basamağı eklenmelidir” sonucu çıkarılmıştır (Torres ve diğ., 2003).

Pelegriini ve arkadaşları (1999), reaktif boya içeren bir atıksuyun elektrokimyasal ve fotokatalitik proseslerin kombinasyonu ile arıtılabilirliğini incelemiştir. Bu çalışmada elektrokimyasal arıtma, $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ anot, titanyum katot ve bir Ag/AgCl referans elektrodu içeren fotokimyasal reaktörde yürütülmüştür.

Elektrokimyasal proses ile kombine edilmiş fotokimyasal arıtma uygulamasında kuvars reaktör kullanıldığında 60 dakika sonunda renk gideriminin % 95'den daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç tekli uygulamalarla kıyaslandığında diğer bir deyişle sadece elektrokimyasal arıtım ile % 34, sadece fotokimyasal arıtımla % 15 renk giderimi sağlandığı gözlenmiştir. Bu sonuçlardan hareket ile bir sinerjik etkiden söz edilmiştir. Sadece elektrokimyasal arıtım sonucu 120 dakika sonunda yaklaşık % 10'luk bir TOK giderimi sağlanırken söz konusu proses kombinasyonunun uygulanması sonucu yaklaşık % 50'lik bir TOK giderimi sağlanmıştır. Elde edilen bu sonuçlardan hareket ile $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ 'nin elektrokimyasal destekli fotokimyasal proste kullanımı yüksek oranda parçalanması zor reaktif boya içeren atıksuların arıtımı için ümit verici bir alternatif olarak önerilmiştir (Pelegriini ve diğ., 1999).

Can ve arkadaşları (2005), tekstil atıksu numunesi için elektrokoagülasyon prosesinde PAC (polialüminyum klorür) yada alum gibi kimyasal koagülan ilavesinin ve elektrolit süresinin KOİ giderim verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada ayrıca elektrik enerjisi, elektrot ve koagülan tüketimlerini dikkate alan karşılaştırmalı bir işletme maliyet analizi önerilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tekstil atıksuyunun KOİ'si 3422 mg/L, TOK'u 1112 mg/L, pH'sı 6.95'tir. Deneysel çalışma boyutları 65 mm*65 mm*110 mm, elektrotların boyutları 46 mm*55 mm*3 mm, etkin elektrot alanı 78 cm² ve elektrotlar arası mesafe 11 mm olan plastik malzemeden yapılmış bir reaktörde yürütülmüştür. 2 anot ve 2 katot olmak üzere toplam 4 monopolar elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar bir DC güç kaynağına bağlanmıştır. Deneysel çalışma optimum değer olarak belirtilen 100 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Koagülan ilavesi ile gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtma denemelerinde artan alum dozajı ile birlikte KOİ giderim veriminde bir artış kaydedilmiştir. 0.32 kg/m³ alum dozajı için yaklaşık % 78 KOİ giderimi sağlanmış ve bu da kullanılan alumun kg'ı başına 8.34 kg KOİ giderimi elde edildiğini göstermiştir. Bu değer PAC için alumaya yakın bir oran olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada 10 dk'lık bir elektroliz süresi sonunda % 50'lik KOİ giderim verimi sağlanmıştır. Diğer bir ifade ile, kg alum başına 7.5 kg KOİ giderimi

elde edilmiştir. Elektrokoagülasyonda KOİ giderim veriminin kimyasal koagülasyondakinden daha düşük bulunmasına sebep olarak başlangıç pH'sı ve proses sırasındaki pH artışı ile izah edilmiştir. Zira yürütülen bu deneysel çalışmada başlangıç pH'sı 6'nın altında iken KOİ giderim verimi % 65 ile % 60 arasında elde edilirken, pH 6'nın üzerinde iken KOİ giderim verimi % 50'nin altına düşmüştür. Atıksuya alüminyum tuzunun eklenmesi ilk anda başlangıç pH'sını asidik değerlere (pH<6) kaydırmıştır. Elektrokoagülasyon uygulamasının PAC ilavesi ile gerçekleştirilmesi ile % 79.5 oranında KOİ giderilirken, alum ilavesi durumunda % 68 KOİ giderimi sağlanmıştır. Söz konusu çalışmada PAC'ın oldukça yüksek katyonik yük taşıyan polimerik türleri içermesi, gelişmiş yüzey aktivitesi ve yük nötralizasyon kapasitesi sayesinde alumdan daha düşük dozlarda bile daha etkin olabildiği belirtilmiştir. Elektrokoagülasyonda 5 dk'lık elektroliz süresi için 0.8 kg PAC/m³ eklenmesi durumunda KOİ giderim hızının etkin bir şekilde % 23'den % 78'e arttığı gözlenmiştir. PAC ilavesinin ayrıca tüketilen toplam alumdan tasarruf edilmesine de katkı sağladığı ve KOİ gideriminde oldukça etkin bir rol oynadığı da vurgulanmıştır. Elektrokoagülasyon sonunda giderilen KOİ 7.3 kg KOİ / kg Al iken PAC ilavesi durumunda 13.6 kg KOİ / kg Al olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elektrokoagülasyon + koagülan ilavesi prosesinde nihai KOİ giderim değerine çok hızlı bir şekilde ulaşıldığı görülmüştür. 10 dakikalık elektroliz süresi için PAC ilavesi durumunda % 80, alum ilavesi durumunda % 65 KOİ giderimi elde edilirken, sadece elektrokoagülasyon prosesinde % 63'lik bir giderim için en az 20 dakika gerektiği saptanmıştır.

Can ve diğerleri (2005) elektrokoagülasyonun PAC ve/veya alum kullanımı ile gerçekleştirilmesi durumundaki işletme maliyeti hesabında

$$\text{İşletme Maliyeti} = aM_{\text{enerji}} + bM_{\text{elektrot}} + cM_{\text{polielektrolit}} \quad (3.47)$$

formulasyonunu önermişlerdir. Burada M_{enerji} , M_{elektrot} , $M_{\text{polielektrolit}}$ sırasıyla enerjinin, elektrodun ve polielektrolitin giderilen kg KOİ veya arıtılan m³ atıksu başına tüketim miktarlarını ve sırasıyla bunların a, b, c ise birim fiyatlarını göstermektedir. PAC ilavesinin elektrik enerji tüketimini % 45-50 oranında azalttığı rapor edilmiştir. İşletme maliyetinin sadece alum dozajından az bir şekilde etkilendiği, 0.27 ve 0.31 US\$/kg giderilen KOİ arasında bir değer aldığı gözlenmiştir. PAC kullanılması

durumunda dozun 0.2'den 1 kg/m³'e artmasıyla işletme maliyetinin de 0.26'dan 0.38 US\$/kg giderilen KOİ'ye yükseldiği saptanmıştır.

15 dakikalık bir elektroliz süresi için elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon + koagulan ilavesi prosesleri için işletme maliyetleri birbirine çok yakın değerler olarak bulunmuştur. PAC ilavesi ile kombine elektrokoagülasyon prosesinde (0.8 kg/m³), elektroliz süresi 5 ile 10 dk arasında iken en yüksek performans olan % 78-80 KOİ giderimi sağlanmıştır. Bu çalışmada PAC ile kombine elektrokoagülasyon uygulamasının alum ile kombine elektrokoagülasyondan daha etkin olduğu vurgulanmıştır (Can ve diğ., 2005).

Bayramoğlu ve diğerleri (2004) bir tekstil atıksuyunun alüminyum ve demir elektrot kullanarak elektrokoagülasyon ile arıtımında işletme süresinin proses verimi üzerine etkisini sabit akım yoğunluğunda (100 A/m²) incelemiştir. Etkin bir KOİ ve bulanıklık giderim verimi için alüminyum elektrot 15 dk gerektirirken demir elektrot 10 dk gerektirmiştir. Diğer yandan akım yoğunluğu ile işletme süresinin proses performansı üzerinde benzer etkiler göstermesi nedeniyle bu iki değişkenin bir arada ifade edilebileceği sonuca varılmıştır. Ortaya çıkan bu yeni değişken yük yükleme (suyun birim hacmi veya kütlesi başına Faraday) olarak ifade edilmiştir.

Bir reaktif tekstil boyası olan Levafix Orange E3 GA'nın alüminyum elektrot ile elektrokoagülasyon ile arıtımında reaksiyon süresinin proses verimi üzerine etkisi sabit akım yoğunluğu ve pH'da yürütülen bir deneysel çalışmada araştırılmıştır (Koby ve diğ., 2005). % 92.3'lük bir renk giderim verimi için 12 dk'lık bir elektroliz süresinin yeterli olduğu ve 14 dk'nın üzerinde renk giderim veriminde ilave bir iyileşme olmadığı belirlenmiştir. Elektroliz süresinin 5'den 20 dk'ya artması ile arıtılan boyanın kilogramı başına enerji tüketiminin 2.2'den 53 kW saate ve elektrot tüketiminin ise 1.1'den 2.6 kg alüminyuma yükseldiği rapor edilmiştir. Sürenin elektrokoagülasyon prosesinin ekonomik uygulanabilirliğini etkilemesi nedeniyle önemli bir işletme parametresi olduğu sonucuna varılmıştır.

Reaktif Blue 19'un Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ anot ile elektrokimyasal arıtımında % 100 renk giderimi sağlanmıştır. Rengin tamamının giderildiği andaki KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla % 17.2 ve % 0.7 olarak ölçülmüştür (Rajkumar ve diğ., 2006). Renk gideriminin boya molekülündeki kromofor bağının kırılması nedeniyle gerçekleştiği ancak aromatik halkanın oksidasyonunun uzun zaman alması nedeniyle

KOİ ve TOK gideriminin çok az olduğu şeklinde açıklanmıştır. Bu nedenle ancak yük yüklemesi 9 A saat/L iken % 55.8 KOİ, ve % 15.6 TOK giderimi sağlanabilmiştir. 9 A saat/L'nin üzerindeki yük yüklemesi değerlerinde klor/hipoklorite karşı dayanıklı olan daha düşük molekül ağırlığına sahip alifatik bileşiklerin oluşumu nedeniyle KOİ ve TOK giderimi daha az elde edilmiştir.

Sıcaklığın Etkisi :

Acid Red 14 içeren bir numuneden elektrokoagülasyon ile renk gideriminde sıcaklığın proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen bir deneysel çalışmada artan sıcaklığın renk giderme verimini iyileştirdiği tespit edilmiştir (Daneshvar ve diğ., 2004). Bu iyileşme kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklığın artmasıyla elektrokimyasal reaksiyonların hızlarındaki artış ile izah edilmiştir. Ancak, sıcaklık 27°C'in üzerine çıktığında üretilen iyonların hareketi oldukça hızlandığından, bu iyonların biraraya gelip metal hidroksit flokları oluşturma ihtimalleri azalmaktadır. Buna bağlı olarak da renk giderim veriminde düşüş gözlenmiştir.

Socha ve arkadaşları (2005), ANDS'nin (1-aminonaftalen-3,6-disülfonik asit) fotoelektrokimyasal oksidasyonunda sıcaklığın proses veriminde önemli bir etkiye sahip olmasından dolayı, ANDS gideriminde sıcaklığın etkisini 20 cm²'lik alana sahip anotta 4 saat boyunca sürdürülen elektrolizle tespit etmeye çalışmıştır. Bu çalışmada sıcaklıktaki bir artışın substrat oksidasyonu veriminde küçük bir artışa sebep olduğu belirlenmiştir. ANDS'nin oksidasyonu için optimum sıcaklık 70 °C olarak rapor edilmiştir.

AMBI (5-amino-6methyl-2-benzimidazolone) içeren bir atıksuyun elektrokimyasal arıtımında sıcaklığın proses verimi üzerine etkisi akım yoğunluğu 50 mA/cm²'de sabit tutularak ve sıcaklık 30°C ile 70°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir (Torres ve diğ., 2003). Çalışılan bu sıcaklık aralığında tüm denemelerde reaksiyon ilerledikçe köpük oluşumu gözlenmiş ancak bu yan etkinin reaksiyon sıcaklığının artmasıyla düşüş gösterdiği saptanmıştır. Bu çalışmada Pt anotlarında AMBI elektrokimyasal arıtımının sıcaklıktan bağımsız olduğu rapor edilmiştir.

Reaktif Blue 19'un Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ anot ile elektrokimyasal arıtımında klor/hipoklorit oluşumunu azaltması nedeniyle artan reaksiyon sıcaklığının renk giderimi üzerinde olumsuz rol oynadığı saptanmıştır (Rajkumar ve diğ., 2006). 1.5

g/L NaCl içeren numunelerden 25°C ve 45°C sıcaklıklarda sırasıyla 39.6 ve 11.8 mg/L klor/hipoklorit oluştuğu ve yüksek sıcaklıklarda hipoklorit miktarının kütle transferi ile kontrol edilmesi sonucu oluşan



reaksiyonunun renk giderimindeki azalmanın bir nedeni olabileceği belirtilmiştir.

Rajkumar ve Kim (2006) tarafından azo, antrakinon ve triazin gruplarını içeren 9 farklı boya bileşiğinin klor bulunan ortamdaki elektrokimyasal arıtımında artan reaksiyon sıcaklığı ile renk giderme veriminin azaldığını rapor etmiştir. Özellikle 30°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda giderme veriminde önemli düşüşler olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada yüksek sıcaklıklarda (3.48) reaksiyonu uyarınca hipokloritin indirgenmesi ile kontrol edilen kütle transferi renk giderimindeki düşüşün sebebi olarak gösterilmiştir. Renk giderme verimindeki düşüşün diğer nedeni ise artan sıcaklıklarda Cl₂ gazının çözünürlüğünün azalması şeklinde izah edilmiştir. Artan akım yoğunluğu klor/hipoklorit oluşumunun artması nedeniyle renk giderim hızını artırmaktadır. Ancak klor iyonu açısından zengin ortamda (bu çalışmada 4 g/L) aynı miktarda yük geçtiğinde renk gideriminde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Akım yoğunluğu önemli bir değişim göstermemesine rağmen daha yüksek akım yoğunluğunda enerji tüketimi daha yüksek olabilmektedir. Çünkü daha yüksek akım yoğunluklarında pil voltajı artış göstermektedir. Ancak düşük akım yoğunluğunda işletildiğinde elektroliz süresi uzamaktadır.

Substrat Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi :

Daneshvar ve diğerleri (2004) elektrokoagülasyon prosesi ile renk gideriminde en önemli uzaklaştırma mekanizmalarından birinin metal hidroksit flokları üzerine adsorpsiyon olması dolayısıyla substrat başlangıç konsantrasyonunun proses verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla bir deneysel çalışma yürütmüştür. Bu çalışmada renk giderim hızının flokların adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkisi ortaya konmuştur. Acid Red 14 içeren numune üzerinde yürütülen denemelerde 150 mg/L başlangıç konsantrasyonuna kadar flokların adsorpsiyon kapasitesi henüz tükenmemiş olması nedeniyle renk giderim hızının nispeten sabit olduğu belirlenmiştir. 150 mg/L'nin üzerindeki başlangıç konsantrasyonlarında flokların adsorpsiyon kapasitesi azaldığından (bağlanmanın gerçekleşeceği noktalar azaldığından) renk giderim hızında bir düşüş saptanmıştır.

C. I. Asit Orange 7 (AO7) boyarmaddesinin bor ile kaplanmış elmas anot ile 10 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda elektrokimyasal arıtımında 150–360 mg/L başlangıç boyarmadde aralığı için renk gideriminin başlangıç boya konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir (Fernandes ve diğ., 2004).

Torres ve diğerleri (2003) tarafından boyaların endüstriyel üretiminde önemli bir ara ürün olan AMBI (5-amino-6methyl-2-benzimidazolone) içeren gerçek endüstriyel atıksuyun elektrokimyasal arıtımı amacıyla yürütülen çalışmada akım yoğunluğu 50 mA/cm²'de sabit tutulmuştur. Deneysel sonuçlara göre başlangıç AMBI konsantrasyonu arttığında AMBI gideriminin önce arttığı daha sonra düşüşe geçtiği gözlenmiş ve en yüksek giderim 5.0 mmol/L AMBI konsantrasyonunda elde edilmiştir. Elektrolizin ilk dakikalarında, yüksek başlangıç konsantrasyonlarında Pt anot yüzeyi üzerinde sarımsı bir kalıntı belirmiş ve bu oluşum daha sonra kaybolmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, düşük başlangıç AMBI konsantrasyonlarında elektrokimyasal prosesin difüzyon tarafından kontrol edildiğini ve başlangıç AMBI konsantrasyonu arttığında geçici olarak kısmi elektrot pasivasyonunun oluşabileceğini göstermiştir. Bunun ile birlikte bu olayın tam bir elektrot pasivasyonu ile sonuçlanmadığı aynı anodun birden fazla denemede akım veriminde önemli bir kayıp olmaksızın kullanılabilmesi ile açıklanmıştır.

Kim ve diğerleri (2002) sürekli elektrokoagülasyon prosesi ile dispers ve reaktif boya çözeltilerinden boya giderimini incelemek amacıyla yürüttükleri çalışmada 200-500 mg/L başlangıç boya konsantrasyon aralığında renk giderme verimindeki düşüşlerin ihmal edilebilecek mertebede olduğunu buna karşın başlangıç boya konsantrasyonunun 200 mg/L'den 1000 mg/L'ye yükseltilmesi ile renk giderme veriminin % 97.5'dan % 69.2'ye düştüğünü rapor etmişlerdir. Bu çalışmada boya konsantrasyonundaki artış ile elektrokimyasal olarak üretilen koagülan miktarında da artış belirlenmiştir. Güç tüketiminin ise başlangıç boya konsantrasyonundan etkilenmediği rapor edilmiştir. Giriş besleme debisi 50, 100, 150 ve 200 ml/dk'ya artırıldığında bekletme süresi sırasıyla 26, 13, 8.7 ve 6.5 dakikaya düşmüştür. Bu besleme debilerinde boya giderim verimleri ise sırasıyla % 99.5, % 98.1, % 95.1 ve % 58.5 olarak ölçülmüştür. Elde edilen verilerden hareketle sisteme giren atıksuyu hızlı bir türbülans ile karıştırmanın başlangıçta boya giderimini etkilediği, debi biraz daha arttığında bekleme süresindeki azalmanın etkisinin karıştırmanın etkisinden daha

güçlü olduğu sonucuna varılmıştır. Yürütülen bu çalışma koşullarında optimum besleme debisi 150 ml/dk olarak saptanmıştır.

Koby ve diğerleri (2005) tarafından bir reaktif tekstil boyası olan Levafix Orange E3 GA'nın Al anot ile elektrokoagülasyon arıtımında başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 100'den 500 mg/L'ye artması ile renk giderim veriminin % 99.6'dan % 88'e doğru lineer bir düşüş gösterdiği saptanmıştır. Bunun nedeni yüksek boya konsantrasyonlarında ortamda yeterli miktarda alüminyum hidroksit floklarının bulunamaması şeklinde izah edilmiştir. Bu çalışmada boya konsantrasyonundaki artış ile enerji ve elektrot tüketimlerinin sırasıyla 98'den 23 kW saat/kg boya ve 4.7'den 1.1 kg Al/kg boyaya düştüğü görülmüştür.

Reaktif Blue 19 içeren bir numunenin Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ anot ile elektrokimyasal arıtımında başlangıç boya konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla diğer koşullar (akım yoğunluğu 21.66 mA/cm², başlangıç pH'sı 6, sıcaklık 25 °C) sabitken boya konsantrasyonu 50-400 mg/L arasında değiştirilmiş, konsantrasyondaki artış ile renk gideriminin azaldığı tespit edilmiştir (Rajkumar ve diğ., 2006).

Azo, antrakınon ve triazin gruplarını içeren 9 farklı boya bileşiği içeren bir numunenin klor bulunan ortamda elektrokimyasal arıtımında boya konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisi incelenmiş ve renk gideriminin artan boya konsantrasyonu ile orantılı olarak azaldığı sonucuna varılmıştır. 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonundaki numunenin renk giderimi için gerekli süre 6 dakika iken boya konsantrasyonu 5 kat arttığında (500 mg/L) gerekli süre 18 dakikaya çıktığı görülmüştür (Rajkumar ve Kim, 2006).

Elektrotlararası Mesafenin Etkisi :

Daneshvar ve diğerlerinin (2004) azo boyası (Acid Red 14) içeren bir numuneden elektrokoagülasyon yöntemiyle renk giderimini incelemek amacıyla yürüttüğü çalışmada, elektrotlararası mesafe arttığında renk giderim veriminde bir iyileşme tespit edilmiştir. Bu iyileşmenin nedeni elektrostatik etkilerin elektrotlararası mesafeye bağlı olması şeklinde açıklanmıştır. Zira elektrotlar arası mesafe arttığında, üretilen iyonların hareketleri yavaşlamakta ve iyonların biraraya gelerek flok oluşturma ihtimalleri artmaktadır. Ayrıca floklar tarafından daha fazla boya molekülü adsorplanabilmektedir. Bu çalışmada 50 mg/L'lik bir azo boya (Acid Red

14) konsantrasyonu içeren bir çözelti ve 80 A/m^2 'lik akım yoğunluğu olan bir arıtma birimi için, optimum elektrotlararası mesafe 1 cm olarak bulunmuştur.

Elektrolit Tipinin ve/veya Konsantrasyonunun Etkisi :

Manisankar ve diğerleri (2004) bir alkol üretim atıksuyunun grafit anot ve katotlar kullanarak indirekt oksidasyon prosesi ile elektrokimyasal arıtımında elektrolit tipinin renk ve organik madde giderme verimi üzerine etkisini incelemiştir. Söz konusu çalışmada elektrolit olarak NaCl, NaBr ve NaF kullanılmıştır. NaF kullanıldığında pil voltajında artış gözlenmiştir. NaF içeren çözeltinin anot potansiyeli NaBr ve NaCl ile karşılaştırıldığında düşük bulunmuştur. Bunun sebebini şu şekilde açıklamışlardır; halojenler içerisinde flor en yüksek elektronegatifliğe sahip olmasına rağmen flor içeren bir tuzdan florun çözünmesi oldukça yavaştır. O yüzden çok az solvent molekülü onun etrafında kümeleşebilmekte ve negatif yükünü verimli bir şekilde yayamamasına neden olmaktadır. Bu durumda sodyum iyonu onun için çekici bir eş olarak karşımıza çıkmakta, bu nedenle oksidasyon yavaşlamakta ve başlangıçta düşük pil voltajı gerektirmektedir. 6 A/dm^2 akım yoğunluğunda maksimum % 68.6 KOİ, % 89.1 BOİ ve % 95.8 renk giderimi elde etmişlerdir. Akım verimi de daha yüksektir. Flor iyonu, elektroliz sırasında bazı çözünemeyen inorganik florlu bileşikler ve organofloro bileşikler oluşturabilmekte bu da anodun pasivasyonuna neden olmaktadır. Bu yüzden, elektrot aktivitesi azalmakta ve pil voltajı giderek artış göstermektedir. Daha az KOİ giderimi de bu şekilde açıklanabilmektedir.

NaCl ilavesinde başlangıç pil voltajı NaF kullanıldığı durumdan biraz daha yüksek bulunmuş ancak elektroliz süresi 1 saatin üstüne çıktıkça düşmeye başlamıştır (Manisankar ve diğ., 2004).

NaBr ilavesinde çözünme çok yüksek bulunmuş ve brom oluşumu daha yüksek olmuştur. Bundan dolayı başlangıçta giderim fazla olup, pil voltajı da daha yüksek olarak ölçülmüştür. Elektroliz sırasında pil voltajının düştüğü gözlenmiştir. Renk içeren organik maddelerin daha hızlı parçalanmasına rağmen KOİ giderimi NaCl kullanıldığında elde edilenden daha düşük olarak elde edilmiştir. Bunun sebebi küçük miktarlarda bazı bromlu bileşiklerin oluşumu ile izah edilmiştir. Akım verimi, KOİ, BOİ ve renk giderimlerini NaF kullanıldığında elde edilen giderimlerden daha yüksek olarak bulunmuştur (Manisankar ve diğ., 2004).

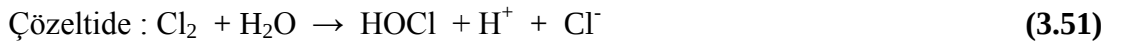
Bu çalışmada, NaCl'nin söz konusu atıksuda bulunan organik maddelerin parçalanmasında NaF ve NaBr'den daha etkili elektrolit olduğu belirlenmiştir (Manisankar ve diğ., 2004).

Fernandes ve arkadaşları (2004) tarafından bir monoazo boya olan C. I. Asit Orange 7 (AO7) boyarmaddesinin bor ile kaplanmış elmas anot ile elektrokimyasal oksidasyonunda elektrolit konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla 60 mg/L boya konsantrasyonu ve 5 mA/cm² akım yoğunluğunda üç farklı Na₂SO₄ konsantrasyonunda (0.01, 0.02 ve 0.035 M) bir seri deney yürütülmüştür. Bu deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar 0.02 M'dan yüksek konsantrasyonlarda Na₂SO₄ konsantrasyonunun renk giderim hızı üzerinde etkili olmadığını göstermiştir. Daha düşük Na₂SO₄ konsantrasyonlarında ise renk giderim hızında bir düşüş meydana gelmiştir. Bu düşüş söz konusu çalışmada akımı iletmek için yeterli iyon bulunmaması ile izah edilmiştir. Bu çalışmada KCl'nin renk giderimi üzerine etkisini belirlemek için yürütülen deneylerde boya konsantrasyonu 20 mg/L ve akım yoğunluğu 5 mA/cm²'de sabit tutularak 2 farklı elektrolit (0.07 ve 0.1 M) konsantrasyonunda denemeler gerçekleştirilmiştir. Test edilen KCl konsantrasyonlarında elektrolit konsantrasyonunun boya degradasyon hızını değiştirmediği gözlenmiş, bu nedenle de KCl için pratikte kullanılacak olan konsantrasyonların daha düşük olabileceği sonucuna varılmıştır. KCl varlığında boyarmadde konsantrasyonu Na₂SO₄'de olduğu gibi 60 mg/L olarak alındığında ise boyarmaddenin daha hızlı parçalandığı gözlenmiştir.

Kim ve arkadaşları (2002) tarafından sürekli düzendeki elektrokoagülasyon prosesi ile dispers ve reaktif boya çözeltilerinden boya giderimini incelemek amacıyla yürütülen çalışmada boya numunelerine elektrolit olarak NaCl ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar NaCl konsantrasyonu arttığında boya giderim veriminin de arttığını göstermiştir. Bunun nedeni olarak elektrolitin çözelti iletkenliğini artırması gösterilmiştir. Söz konusu çalışmada 0 ile 1000 mg/L arasında elektrolit konsantrasyonunun etkileri önemli bulunmuştur. Elektrolit konsantrasyonu arttığında boya giderim veriminin orantılı olarak % 93.1 'den % 99.6'ya arttığı tespit edilmiştir. Ancak bu etkiler 1000 ile 2000 mg/L arasında NaCl konsantrasyonlarında önemsiz olmuştur. Bu nedenle söz konusu çalışmada boya giderimi için 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonunun optimum değer olduğuna karar verilmiştir. Kim ve diğerleri (2002), NaCl ilave edilmediğinde güç tüketiminin, 500 mg/L NaCl ilavesi yapıldığı

durumdan 3.7 kat daha yüksek olması sebebiyle elektrokoagülasyon prosesinde etkin boya giderimi için elektrolit ilavesinin zorunlu olduğunu rapor etmişlerdir.

Rajkumar ve diğerleri (2006) Reaktif Blue 19 içeren numunenin Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ anot ile elektrokimyasal arıtımında elektrolitlerin arıtma verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 18.05 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülen denemelerde ortama sodyum sülfat ve sodyum klorür ilave etmiştir. Sodyum sülfat kullanıldığında 2 A saat /L'ye kadar hiçbir renk giderimi gözlenmemiş, renk giderimi sadece ortamda NaCl varlığında gerçekleşmiştir. Dolayısıyla renk gideriminin, oluşturulan klor/hipoklorit ile boya molekülü arasındaki reaksiyon vasıtasıyla gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Klor/hipoklorit kirleticileri oksitlemekte ve daha sonra Cl⁻'e indirgenmektedir. Bu sırada gerçekleşen reaksiyonlar ise;



olarak rapor edilmiştir (Rajkumar ve diğ., 2004). Sodyum klorürün renk giderimi üzerine etkisini görebilmek için yürütülen deneylerde, klor iyonlarının anot yüzeyine transferindeki artış ve buna bağlı olarak anodun difüzyon tabakasındaki difüzyon artışı nedeniyle artan klor konsantrasyonunun renk giderimini artırdığı saptanmıştır.

Rajkumar ve Kim (2006) tarafından azo, antraquinone ve triazin gruplarını içeren 9 farklı boya bileşiğinin klor bulunan ortamda elektrokimyasal metot ile giderimini incelemek amacıyla yürütülen diğer bir çalışmada sabit akım yoğunluğu ve boya konsantrasyonunda NaCl konsantrasyonunun etkisi araştırılmış ve artan klor iyonu konsantrasyonunun renk giderimi için reaksiyon süresini azalttığı tespit edilmiştir.

Elektrot Malzemesinin Etkisi :

Chen ve diğerleri (2000) tarafından elektrokoagülasyonun çeşitli restaurant atıksularında fizibilitesinin test edilmesi ve işletme koşullarının optimize edilmesi amacıyla yürütülen çalışmada uygun elektrot malzemesine karar verebilmek için demir ve alüminyum elektrotlar denenmiştir. Demir elektrot kullanıldığında çıkış suyunun yeşilimsi ve sarımsı renk almasından hareket ile ortamda oksijenin

varlığıyla Fe(II) iyonlarının Fe(III) iyonlarına oksitlendiği görüşüne varmışlardır. Buna karşılık alüminyum elektrotlarda renksiz bir çıkış suyu elde etmişlerdir. Dolayısıyla bu çalışmada söz konusu atıksuların arıtımında alüminyum elektrot kullanılmasının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Muruganathan ve diğerleri (2004), bir deri endüstrisi sepileme atıksuyunun elektroflotasyon ile arıtımında akım yoğunluğu ve elektrot malzemesinin, askıda katı maddeler, krom, sülfat, KOİ ve diğer kirleticilerin giderimi üzerine etkilerini incelemiştir. Bu deneysel çalışmada 3 ayrı atıksu örneği kullanılmıştır. Bu atıksu numunelerinin KOİ'leri; 4417 mg/L, 3179 mg/L ve 3092 mg/L, BOİ'leri 2250 mg/L, 1273 mg/L ve 1750 mg/L, askıda katı parametresi 5080 mg/L, 1386 mg/L ve 3036 mg/L'dir. Deneysel çalışmada kullanılan reaktörün boyutları ise 15 cm *15 cm*15 cm'dir. Elektrotlar 11 cm uzunluğunda ve 0.6 cm çapında olup, paralel olarak yerleştirilmiştir. Elektrotlar arası mesafe 2mm olarak seçilmiştir. Bu çalışmada, sepileme atıksuyunun arıtımında Fe ve Al elektrotlar kullanıldığında askıda katıların tamamına yakınının, titanyum elektrot kullanıldığında ise sadece bir kısmının giderildiği belirlenmiştir. Verimdeki bu düşüşün nedeni Fe ve Al gibi çözünebilir anot kullanıldığında askıda katı maddelerin sıvıdan ayırımının koagülasyon ile gerçekleşmesi ve titanyum gibi kararlı anotlar kullanıldığı durumda ise oksijen kabarcıkları olduğundan koagülasyon gerçekleşmemesi ile izah edilmiştir. AKM giderim verimine benzer olarak Fe ve Al elektrotlar kullanıldığında oldukça yüksek verimler ile SO_3^{2-} , Cr^{3+} , kalsiyum ve magnezyum gideriminin de gerçekleştiği rapor edilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada yaklaşık % 50–70 oranında KOİ ve BOİ giderimi sağlanmıştır.

Manisankar ve diğerlerinin (2004) alkol üretim atıksuyunun grafit anot ve katotlar kullanarak indirekt oksidasyon prosesi ile elektrokimyasal arıtımını inceledikleri çalışmada grafit yerine anodize olmuş (anodun 1 M H_2SO_4 çözeltisinde bekletilip, akım yoğunluğu 1 saat süre ile 1 A/m²'de sabit tutulması ve daha sonra dışarı alınıp distile su ile yıkanması) grafit anot kullanarak yürütülen deneylerde en yüksek giderme verimleri 6 A/dm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Sonuçlara göre; % 85.2 KOİ, % 93.5 BOİ ve % 98 renk giderimi sağlanmıştır. Ulaşılan bu giderme verimleri sadece grafit kullanılan deneylerdeki sonuçlara göre daha yüksektir. Bu çalışmada önemli bir renk giderimi gözlenmesine rağmen KOİ gideriminin bu kadar

yüksek olmaması, arıtım sırasında düşük molekül ağırlığına sahip, kalıntı organiklerin oluşumu ile açıklanmıştır.

Kim ve diğerleri (2002) sürekli düzendeki elektrokoagülasyon prosesi ile dispers ve reaktif boya çözeltilerinden boya giderimini incelemek amacıyla yürütülen çalışmalarında elektrot malzemesi cinsinin renk giderimi üzerine etkisini belirlemek üzere Al, Fe ve paslanmaz çelik elektrotlar kullanmıştır. Bu çalışmada boyarmadde gideriminde alüminyum elektrotlar kullanımı ile en iyi verimler elde edilmiş ve çelik elektrotların demir elektrotlardan daha iyi giderme sağlandığı belirtilmiştir. Aynı çalışmada güç tüketimlerinin elektrot malzemelerinden önemli derecede etkilenmediği rapor edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması

Tekstil endüstrisinde boyama prosesinden kaynaklanan atıksuların arıtımında koagülasyon-flokülasyon, biyolojik arıtma, adsorpsiyon, membran prosesler gibi çeşitli arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak yoğun renge ve bazı durumlarda toksik etkiye sahip olan bu atıksuların hem renginin hem de toksisitesinin giderilmesi uygulanan bu arıtma yöntemleri ile tam olarak sağlanamamaktadır. Bu deneysel çalışma da kullanılan reaktif boyarmadde karışımı ile hazırlanmış boya banyosu söz konusu duruma örnek teşkil etmektedir. Gerek toksisitenin gerekse yoğun rengin giderimi için söz konusu boya banyosunun diğer akımlar ile birleştirilerek biyolojik arıtmaya beslenmeden önce bir fiziko-kimyasal ön arıtıma tabi tutulması gerekliliği gündeme gelmektedir. Başlangıç ve işletme maliyetinin düşük olması, işletme kolaylığı, kimyasal ilavesi gerektirmemesi gibi avantajlara sahip olan elektrokimyasal yöntemler son yıllarda özellikle tekstil atıksularından renk ve toksisite gideriminde başarı ile uygulanmaktadır. Dolayısıyla söz konusu deneysel çalışmada reaktif boyarmadde ve diğer yardımcı kimyasalları içeren boya banyosunun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı planlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda, Bölüm 3’de söz edildiği üzere elektrokimyasal arıtma uygulamasında önem taşıyan pH, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi, elektrolit ve elektrot malzemesi tipi gibi işletme parametrelerinin proses verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Literatürde özellikle tekstil endüstrisi atıksuları için yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri demir ve alüminyum olarak verilmektedir. Anılan elektrot malzemelerinin diğer elektrot malzemelerine kıyasla düşük maliyetli ve kolay bulunabilir olması gibi avantajları nedeniyle deneysel çalışmada elektrokoagülasyonun çelik (304 SS) ve alüminyum elektrotlar ile yürütülmesi planlanmıştır.

Bölüm 3’de verilen literatür incelemesinde de bahsedildiği üzere elektrokimyasal arıtma uygulamalarının gerçekleştirildikleri akım yoğunlukları atıksuyun karakterine bağlı olarak 10-250 mA/cm² gibi oldukça geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Bununla birlikte sadece tekstil boyarmaddeleri kullanılarak diğer bir ifade ile diğer boyama yardımcı kimyasallarını bünyelerinde bulundurmadan hazırlanan sentetik numuneler üzerinde yürütülen deneysel çalışmalarda 2-39.9 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluğu değerleri kullanılmaktadır (Daneshvar ve diğ., 2004; Kobya ve diğ., 2003; Alinsafi ve diğ., 2005; Vaghela ve diğ., 2005; Kim ve diğ., 2002; Bayramoğlu ve diğ., 2004; Kobya ve diğ., 2005; Rajkumar ve diğ., 2006). Ancak bu değerler sadece boyarmadde içeren sentetik numuneler durumunu temsil ettiğinden gerçek boyama uygulamasından kaynaklanan atıksuların arıtımında geçerliliğini yitirmektedir. Bu görüş ise gerçek atıksular ile yürütülen çalışmaların 250 mA/cm²’ye kadar değişen daha yüksek akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiş olması ile de desteklenmektedir. Bu noktadan hareket ile kullanılan elektrokoagülatörün konfigürasyonu da dikkate alınarak 11-87 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında çalışılmasına karar verilmiştir. Ancak yürütülen ön denemeler söz konusu boya banyosunun elektrokimyasal arıtma uygulamasında kullanılan reaktörün konfigürasyonundan dolayı 11 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşamaması nedeniyle 22-87 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında çalışılmasını zorunlu kılmıştır.

Literatürde yer alan çalışmalar ışığında, kullanılan elektrot malzemesine bağlı olarak elektrokimyasal arıtma uygulamasının gerçekleştirildiği pH değeri oldukça önem taşımaktadır. Literatürde demir elektrotlar için optimum pH 6-9 arasında ve alüminyum için ise pH 6 olarak verilmektedir (Kobya ve diğ., 2003; Daneshvar ve diğ., 2004; Torres ve diğ., 2003; Bayramoğlu ve diğ., 2004; Kobya ve diğ., 2005). Uygulamanın gerçekleştirildiği pH değerlerinde, aynı zamanda kullanılan elektrot malzemesinin cinsine de bağlı olarak giderme mekanizmalarında değişim söz konusu olabilmektedir. Zira demir elektrot kullanılması ve asidik pH’larda ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda oksidasyon ve koagülasyon mekanizmalarının her ikisi ile birlikte kirletici giderimi söz konusu olur iken alkali pH’larda oksidasyon mekanizması etkisini kaybedebilmektedir. Alüminyum elektrot kullanılması halinde ise optimum pH civarında sadece koagülasyon mekanizması ile giderim söz konusu olmaktadır. Bu çalışma kapsamında incelenen atıksu, reaktif boya banyosunun oldukça yüksek miktarda Na₂CO₃ kullanılarak hazırlanması nedeniyle alkali bir

karakter sergilemektedir. Ancak yukarıda da değinildiği üzere literatürde gerek demir gerekse alüminyum elektrotlar için optimum pH değerleri nötr yada hafif asidik olarak verilmektedir. Bununla birlikte söz konusu numunede asit ihtiyacını minimize edebilmek amacıyla öncelikle numunenin orijinal pH'sı ve buna yakın pH değerlerinde elektrokimyasal arıtmanın gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Diğer taraftan literatürde verilen optimum pH ve bunun altındaki pH değerlerinin seçimi ile de reaksiyon mekanizmalarının tanımlanması hedeflenmiştir. Bu amaçlar doğrultusunda deneysel çalışmanın asidik, nötr ve boya banyosunun orijinal pH'sı olan alkali pH koşullarını kapsayan geniş bir başlangıç pH (1.5-11) aralığında yürütülmesi planlanmıştır.

Deneysel çalışmada kullanılan boya banyosu yüksek miktarda NaCl içermektedir. Elektrokimyasal arıtma uygulamasında NaCl hem iletkenliği artırmakta hem de güçlü oksitleyicilerin oluşumuna katkı sağlamaktadır. Böylece koagülasyon ile oksidasyonun sinerjik etkisini görebilmek mümkün olacaktır. Ancak ortamda NaCl bulunması durumunda klorlu organik bileşiklerin oluşma ihtimali yüksek olduğundan deneysel çalışmanın son adımı olarak adsorplanabilen organik halojenler (AOX) ölçümünün yapılması planlanmıştır. NaCl konsantrasyonunun fazla olması elektrotların daha fazla çözünmesine neden olmakta ve dolayısıyla da çamur oluşumunu artırıcı yönde rol oynamaktadır. Bu nedenle deneysel çalışmada NaCl'nin yanı sıra Na₂SO₄'ün de elektrolit olarak kullanımının arıtma verimi üzerine etkisinin belirlenmesi planlanmıştır. Elde edilen renk ve organik madde giderme verimlerinin yeterli ve oluşan çamurun daha az miktarda bulunması halinde banyo reçetesinin NaCl yerine Na₂SO₄ ile hazırlanması önerilebilecektir. Zira söz konusu banyonun Na₂SO₄ ile hazırlanmasının boyama uygulaması üzerinde olumsuz rol oynamayacağı uygulama reçetesinin sağlandığı fabrika yetkilileri tarafından belirtilmiştir (Alaton, 2006). Hem bu değişiklik ile eğer söz konusu ise AOX oluşumu da minimize edilmiş olacaktır.

Organik madde ve renk gideriminin hedeflendiği bu deneysel çalışma çerçevesinde, KOİ, renk ve AOX ölçümleri ile proses veriminin belirlenmesi hedeflenmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirilerek tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarında elektrokimyasal yöntemler ile renk ve organik madde gideriminin uygulama esaslarının belirlenmesi ve en uygun arıtma düzenlerinin önerilmesi amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında reaktif boya banyosu bünyesinde bulunan yardımcı kimyasal maddelerin elektrokimyasal arıtma uygulamasında renk ve organik madde giderim verimleri üzerine etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çerçevede banyo bileşenlerinin boyarmadde karışımını içeren numunelere tekil ve/veya birkaçının birlikte ilavesi yapılmış ve elektrokimyasal arıtma uygulaması hazırlanan söz konusu örnekler üzerinde yürütülmüştür.

Elektrokoagülasyon prosesinde koagülasyon-flokülasyon ve oksidasyon mekanizmalarının birlikte işlemesi nedeniyle arıtma verimini daha iyi tayin edebilmek amacıyla söz konusu numunenin koagülasyon-flokülasyon ve Fenton metotları ile de arıtılması ve bu üç arıtma metodunun karşılaştırılması hedeflenmiştir. Bu nedenle çelik elektrodun arıtma verimi ile kıyaslamak üzere koagülan olarak FeCl_3 ve FeSO_4 , alüminyum elektrodun arıtma verimi ile kıyaslamak üzere ise alum kullanılması düşünülmüştür.

Optimum koşullarda kimyasal (koagülasyon-flokülasyon, Fenton oksidasyonu) ve elektrokimyasal (çelik ve alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyon) ön arıtım uygulanan numunelerin daha sonra biyolojik arıtmaya tabi tutularak biyolojik parçalanabilirliklerinde iyileşme olup olmadığının incelenmesi amaçlanmıştır.

4.2. Deneysel Çalışma Düzeni

4.2.1. Deneylerde kullanılan materyal ve metot

4.2.1.1. Banyo muhtevası

Deneysel çalışmada Pisa Tekstil Anonim Şirketi'nden temin edilen reaktif tekstil boyarmaddeleri ve boya banyo reçetesi kullanılmıştır. Tablo 4.1'de deneysel çalışmada kullanılan boyarmaddeler ve bunların kimyasal ve ekolojik özellikleri görülmektedir.

Deneysel çalışmada kullanılan boya banyosunun tam reçetesi ise Tablo 4.2'de verilmiştir. Söz konusu boya banyosunun üç renk (sarı, kırmızı ve mavi) boyarmaddenin yanında sodyum klorür, sodyum karbonat ve iyon tutucu gibi yardımcı kimyasalları da bünyesinde bulundurmaktadır. Boya banyolarında sodyum klorür boyayı elyaf üzerine çekmek için, sodyum karbonat boyayı elyaf üzerine fikse

etmek ve alkali pH yaratmak için, iyon tutucu ise sudaki Fe, Mn gibi boyama kalitesi üzerinde olumsuz rol oynayan iyonları tutmak için kullanılmaktadır.

Tablo 4.1: Deneysel Çalışmada Kullanılan Boyarmaddeler ve Özellikleri

Parametre	Kullanılan Tekstil Boyaları		
	Synazol Blue KR	Synazol Red KHL	Synazol Yellow KHL
Renk İndeks Numarası*	Reactive Blue 221	Bilinmiyor	Reactive Yellow 145
Kimyasal Karakteri	Formazane	Azo	Azo
Suda Çözünürlüğü (60 °C)	> 100 g/L	> 100 g/L	> 100 g/L
pH Değeri	5.0 ~ 7.5	5.0 ~ 7.5	5.0 ~ 7.5
Fare oral LD50 (mg/kg)	> 2000 mg/kg	> 2000 mg/kg	> 2000 mg/kg

*Color Index (C.I.)

Tablo 4.2: Deneylerde Kullanılan Boya Banyosunun Reçetesi

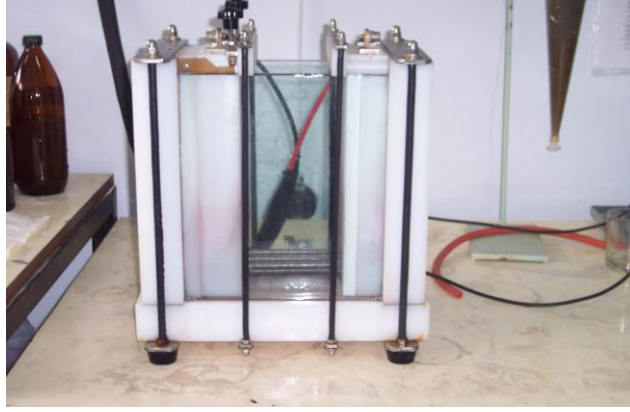
İçindekiler	Birim	Konsantrasyon
Synazol Red KHL	mg/L	41
Synazol Blue KR	mg/L	86
Synazol YellowKHL	mg/L	25
Sodyum Klorür	g/L	40
Sodyum Karbonat	g/L	13
İyon tutucu	mg/L	800

4.2.1.2. Materyal ve metot

Elektrokimyasal arıtma deneyleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü Maksimel marka bir DC güç kaynağı ile sağlanmıştır. Kullanılan reaktörün boyutları G :12.5 cm, L : 34.3 cm ve h : 28.3 cm olup, iç kısım 316 paslanmaz çelik malzemeden, dış kısım ise kimyasallara dayanıklı polietilen (P.E 1000) malzemesinden yapılmıştır. Reaktörde 3 anot ve 3 katot olmak üzere toplam 6 adet monopolar paralel bağlı elektrottan oluşmaktadır. Elektrot malzemesi olarak 11.9 cm uzunluğunda ve 1.02 cm çapında, 38.5 cm² aktif yüzey alanına sahip çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 2 mm olarak seçilmiştir.

Deneyler sırasında pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pHmetre kullanılmıştır. Başlangıç pH’sının istenilen değere getirilmesi için pH ayarları elektrolit olarak NaCl kullanılması durumunda HCl, Na₂SO₄ kullanılması durumunda ise H₂SO₄ ile yapılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Çöktürme işleminden sonra numuneler filtre edilmiş olup, filtrasyon işleminde askıda katı madde tayini için AP40 Millipore marka cam elyafı, renk ölçümü için ise 0.45 μm 'lik Sartorius AG marka selüloz asetat filtre kağıtları ile Milipor süzme düzeni kullanılmıştır. Renk ölçümleri Pharmacia marka LKB-Novaspec II model spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 : Elektrokoagülatörün Yakından Görünüşü



Şekil 4.2 : Elektrokoagülatör ve Dc Güç Kaynağının Birlikte Görünüşü

Deneyisel çalışmada KOİ ölçümleri dışındaki tüm analizler Standart Yöntemler'e göre yapılmıştır (APHA, 1998). Yüksek konsantrasyonda klorür içeren numunelerin KOİ ölçümleri DIN (Alman Standartları Enstitüsü) Metodunun 38409 H 41-2 numaralı normuna göre (Deutsche Normen, 1980), bunların dışındaki numunelerin KOİ ölçümleri ise ISO 6060 (1986) yöntemine göre yürütülmüştür.

4.2.2. Deneylerin yürütülüşü

Elektrokoagülasyon çalışmasında her bir deneyden önce deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek için, elektrotlar, önceden hazırlanan temizleme çözeltisinde 2 ile 5 dakika arası bekletilmiştir. Temizleme çözeltisi % 50'lik nitrik veya okzalik asit çözeltisinden oluşmaktadır. Elektrokoagülasyon deneylerinde zamana karşı alınacak numune miktarına bağlı olarak belirlenen hacimde (1.5, 1.75 veya 2 L) boya çözeltisi istenilen başlangıç pH'sı ayarlandıktan sonra reaktöre konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra reaktör çalıştırılmıştır. Reaktörden 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 ve 90 dakika gibi sürelerde (duruma göre bu süreler değiştirilerek) KOİ, renk ve AKM ölçümü için numune alınmıştır. Alınan numunelerin hemen pH'ları ölçülmüş ve numuneler önce AKM tayini için Millipore marka AP40 cam elyafı, sonra ise renk ölçümü için Sartorius AG marka 0.45 µm'lik selüloz asetat filtre kağıtlarından süzölmüştür.

Süzölmüş numunelerde sırasıyla sarı, kırmızı ve maviyi temsil eden 436, 525 ve 620 nm dalga boylarında renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Koagülasyon-flokülasyon deneylerinde koagölan olarak 500-2000 mg/L dozaj aralığında FeSO₄, 350-2000 mg/L dozaj aralıklarında FeCl₃ ve alum kullanılmıştır. Bu koagölanlar, koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları ile çelik ve alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon deney sonuçlarının kıyaslanabilmesi amacıyla tercih edilmiştir.

Koagülasyon-flokülasyon deneylerinde 100 mL numune hacmi ile çalışılmıştır. Numuneye önce yukarıda belirtilen dozlarda koagölan ilave edilmiştir. İlave edilen koagölan numune pH'sını bir miktar düşüreceği için pH'nın sabitlenmesi beklenmiş ve daha sonra pH istenilen değere (FeCl₃ ve alum için pH 5.5-6.5, FeSO₄ için 8-9 arasına) H₂SO₄ ve gerekirse NaOH ile ayarlanmıştır. Numune 5 dakika hızlı karıştırmadan sonra polielektrolit ilave edilerek iyice karışması sağlandıktan sonra 30

dakika yavaş karıştırılmıştır. Daha sonra ise 1 saat boyunca çökmeye bırakılmıştır. Üst fazın reaksiyon sonu pH'sı okunduktan sonra numune Millipore 0.45 µm membran filtre kağıtlarından süzülerek renk ve KOİ ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Fenton deneylerinde 200 ve 400 mL numune hacimleri kullanılmış ve her bir reaksiyon 60 dakika sürdürülmüştür. İlk olarak H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutularak 0.5, 1, 2 ve 5 mM olmak üzere Fe²⁺ konsantrasyonları, daha sonra Fe²⁺ konsantrasyonu sabit tutularak 20, 40 ve 60 mM olmak üzere H₂O₂ konsantrasyonları denenmiştir. Fenton deneyi için numunelerin pH'sı H₂SO₄ ile 2.5-3 arasına indirilmiştir. Karıştırılan numunenin içerisine belirtilen dozlarda FeSO₄.7H₂O'nun günlük hazırlanmış çözeltisi eklenmiş ve belirtilen dozlarda H₂O₂'nin ilave edilmesi ile reaksiyon süresi başlatılmıştır. H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutulduğu deneylerde zamana karşı numune alınmamıştır. Fe²⁺ konsantrasyonunun sabit tutulduğu deneylerde ise 60 dakika boyunca her 10 dakikada bir numune alınmıştır. Alınan numunelerin pH'ları NaOH ile Fe(OH)₃'ün çöktürme aralığı olan 7-8 arasına ayarlanmış ve numune çökmeye bırakılmıştır. Numunede üst faz ayrıldıktan sonra içerisinde H₂O₂ kalıp kalmadığı H₂O₂ test kağıtları ile kontrol edilmiştir. H₂O₂'nin tamamen tükenmediği durumlarda numuneye gerekli miktardaki Katalaz enzimi (Catalase from Micrococcus Lysodeikticus, 200181 U/mL, Fluka Biochemika) ilavesi yapılmıştır. Katalaz enzimi ilavesi yapıldıktan sonra numune iyice karıştırılmıştır.

Biyolojik arıtma deneylerinde ham numune ile birlikte FeSO₄ koagülasyonu, çelik ve alüminyum elektrot ile elektrokoagülasyona tabi tutulmuş numuneler test edilmiştir. Deneylerde 1L kapasitesindeki doldur-boşalt sistemden alınan ve ISO 8192 (1986) toksisite test prosedürüne göre hazırlanan sentetik evsel atıksuya aklime olmuş biyokütle kullanılmıştır. Ayrıca deneyler sentetik evsel atıksu ile arıtılmış veya arıtılmamış numunelerin karışımı ile beslenmiş kesikli reaktörlerde yürütülmüştür. F/M oranı 0.2 g VSS/g KOİ olarak alınıp, sabit tutulmuştur. 24 saat boyunca belirli aralıklarla (0, 2, 4, 6, 8 ve 24. saatte) KOİ ölçümü yapılmıştır.

4.3. Elektrokimyasal Arıtma Uygulaması Deney Sonuçları

4.3.1. Çelik elektrotlar ile elektrokimyasal arıtma uygulaması deney sonuçları

Bu çalışma kapsamında çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal arıtma yöntemi ile arıtılabilirliği incelenen boya banyolarının karakteri Tablo 4.3’de görülmektedir.

Tablo 4.3’den de görüldüğü üzere bu çalışma kapsamında arıtılabilirliği incelenen boya banyosu boyama prosesinin yüksek pH’da uygulanma ihtiyacı nedeniyle oldukça yüksek miktarda alkalinite içermektedir. Buna paralel olarak da alkali bir karakter sergilemektedir. Boyarmaddeyi elyaf üzerine çekmek amacıyla banyo reçetesinde kullanılan 40g/L NaCl nedeniyle numuneler aynı zamanda oldukça yüksek miktarda klorür içermektedir. Farklı dalga boylarında ölçülen rengin de oldukça şiddetli olduğu Tablo 4.3’den görülmektedir. Buna karşın söz konusu numunelerin organik madde muhtevası KOİ parametresi cinsinden 300 mg/L civarında düşük değerler almaktadır.

Tablo 4.3: Elektrokimyasal Arıtma Deneylerinde Kullanılan Boya Banyolarının Karakteri

Parametre		Birim	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4
Renk	436 nm	1/cm	0.542	0.512	0.527	0.546
	525 nm	1/cm	0.709	0.627	0.697	0.74
	620 nm	1/cm	0.83	0.755	0.804	0.842
KOİ		mg/L	311	292	309	300
Klorür		mg/L	23400	20200	21400	22100
Alkalinite		mg CaCO ₃ /L	12950	12750	13150	12975
pH		-	11.22	11.02	11.41	11.27

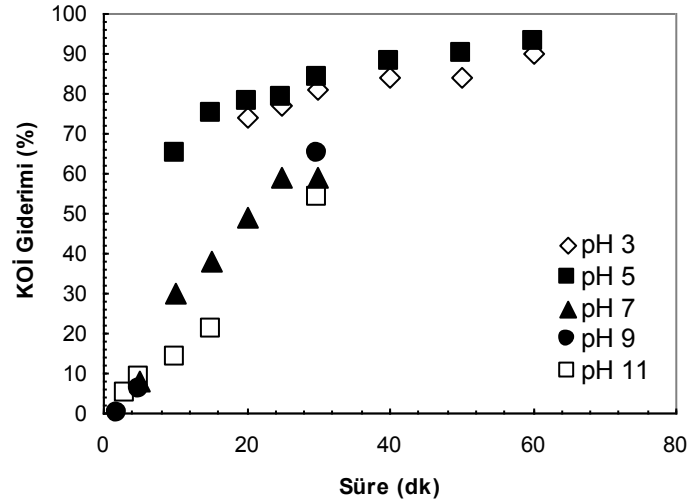
Bölüm 4.1’de planlaması verilen elektrokimyasal arıtma uygulaması denemeleri;

- başlangıç pH’sının,
- akım yoğunluğunun,
- sürenin,
- elektrolit cinsinin
- boya banyo bileşenlerinin

organik madde ve renk giderim verimi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.3.1.1. Başlangıç pH'sının KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi

Başlangıç pH'sının renk ve organik madde giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 22 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde pH 1.5-11 aralığında yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarında zamana karşı elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Bu deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar EK A'da kapsamlı olarak verilmiştir.



Şekil 4.3 : Farklı pH'larda Zamana Karşı KOİ Giderimleri

22 mA/cm² akım yoğunluğu değeri Bölüm 4.1'de de açıklandığı üzere bu çalışmada kullanılan reaktör konfigürasyonu ile ulaşılabilen en düşük akım yoğunluğudur. Bu deneysel çalışmanın en düşük akım yoğunluğunda yürütülmesi ile gerek organik madde gerekse renk gideriminin duyarlı bir şekilde belirlenmesi hedeflenmiştir. Dolayısıyla deneyler 22 mA/cm² akım yoğunluğunda yürütülmüştür.

pH 1.5'de yürütülen deneylerde reaksiyon esnasında Fe²⁺'nin birikimi nedeniyle gerek KOİ gerekse renk ölçümleri gerçekleştirilemediğinden grafikte bu pH değerindeki KOİ giderimleri verilememiştir. Fe²⁺'nin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla havalandırma, hızlı karıştırma, geniş bir pH aralığında çöktürme, Fe²⁺ floklarının oluşturulması için bentonit ve kaolen gibi maddelerin çekirdek olarak eklenmesi gibi çeşitli uygulamalar denenmiş ancak hiçbirinde başarılı sonuç elde edilememiştir. Fe²⁺ oluşumu çelik elektrot ile yürütülen diğer denemelerin bazılarında da meydana gelmiştir. Fe²⁺'nin KOİ'ye olan girişimi nedeniyle bu oluşumun söz konusu olduğu durumlarda KOİ ölçümleri gerçekleştirilememiş ve deney sonuçlarının kapsamlı olarak verildiği EK tablolarında analizlerin

gerçekleştirilemediği haller "Y" kısaltması ile gösterilmiştir. Renk ölçümlerinde de benzer durum söz konusu olduğunda ölçüm gerçekleştirilemediğinden aynı işaretleme kullanılmıştır. Fe^{3+} oluşumu nedeniyle rengin ölçülemediği haller ve $t=0$ anındaki KOİ ve renk giderimleri ise "-" imgesi ile belirtilmiştir.

Şekil 4.3 incelendiğinde deneylerin yürütüldüğü tüm pH değerlerinde artan süre ile KOİ gideriminde belirgin artış olduğu görülmektedir. 30 dakika reaksiyon süresi sonunda en yüksek KOİ giderim verimleri pH 3 ve 5’de % 80 civarında elde edilmiştir. Buna karşın nötr ve alkali pH’larda yürütülen denemelerde 30 dakika sonunda KOİ giderimleri % 50-60 ile sınırlı kalmıştır. Reaksiyon süresinin 30 dakikadan 60 dakikaya uzatılması durumunda gerek pH 3 gerekse pH 5’de % 9’luk ilave bir KOİ giderimi elde edilmiş ve % 90’ın üzerinde organik madde giderimi sağlanmıştır.

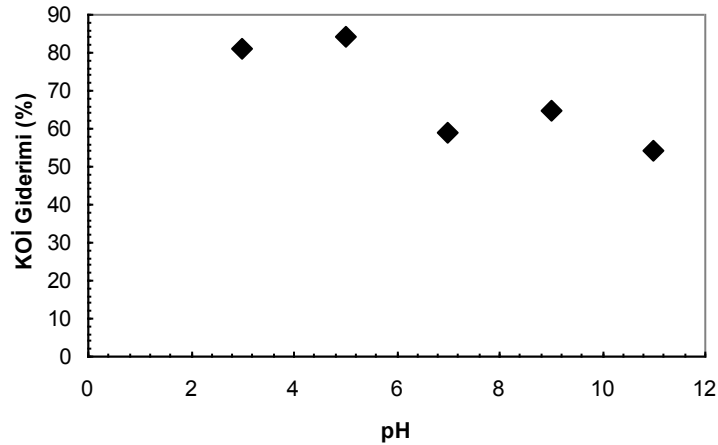
22 mA/cm² akım yoğunluğunda çelik elektrotlarla yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarının yaklaşık ilk 5 dakikasında rengin tamamı giderilmiştir.

Ek A’daki tablolarda verilen elektrokimyasal arıtma uygulamaları esnasında pH değişimleri incelendiğinde pH’nın zamana bağlı olarak arttığı görülmektedir. Dolayısıyla elektrokimyasal arıtma uygulamasının çelik elektrot ile gerçekleştirilmesi durumunda reaksiyon sonunda ölçülen pH’lar daima başlangıç pH’sından daha yüksek değerler olarak bulunmuştur. Bu sonuç Kobya ve diğerleri (2003) tarafından bulunan sonuçlar ile uyum içerisindedir. Bu deneysel çalışma kapsamında başlangıç ve reaksiyon sonunda ölçülen pH değerleri arasındaki fark, başlangıç pH’sının 7’den büyük olması durumunda daha küçük değerler olarak elde edilmiştir. Diğer bir ifade ile, başlangıç pH’sının 7’den büyük olduğu durumlarda reaksiyon sırasında meydana gelen ürünler nedeniyle pH’da belirgin artışlar söz konusu olmamaktadır. Bu noktadan hareketle alkali pH’larda sistemin tamponlama kapasitesine sahip olduğu söylenebilmektedir. Bu sonuç ise Bayramoğlu ve diğerleri (2004) tarafından elde edilen sonuçlar ile uyum içindedir.

Çelik elektrotlar kullanılması durumunda, 22 mA/cm² akım yoğunluğunda elektrokimyasal arıtma uygulaması esnasında oluşan çamur miktarları açısından bir değerlendirme yapıldığında EK A3’den de görüldüğü üzere artan reaksiyon süresi ile oluşan çamur miktarında artış meydana gelmektedir. pH 5’de 20 dakika reaksiyon süresinde 2183 mg/L AKM oluşurken reaksiyon süresinin 60 dakikaya uzatılması ile

oluşan çamur miktarında yaklaşık 2 kat artış meydana gelmiştir. Oluşan çamur miktarının minimizasyonu düşüncesinden hareket ile bu uygulamada amaç renk giderme olarak düşünüldüğünde 20 dakika reaksiyon süresinin yeterli olabileceği söylenebilmektedir. 20 dakika reaksiyon süresi sonunda organik madde 311 mg KOİ/L'den 70 mg/L'ye indirilerek % 78'lik KOİ giderimi elde edilebilmektedir. İncelenen her iki kirletici parametre açısından da ulaşılan bu giderme verimleri anlamlı rakamlar olarak görülmektedir.

22 mA/cm² akım yoğunluğunda çelik elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtma denemelerinde 30 dk sonunda en yüksek KOİ ve renk giderimleri pH 5 ve 3'de (Şekil 4.4) elde edilmiştir. Bununla birlikte arıtılabilirliği incelenen boya banyosunun orijinal pH'sı 11 civarında olduğundan ve numune yüksek miktarlarda alkali içerdiğinden pH'nın 3'e indirilmesi durumunda daha fazla asit ihtiyacı söz konusu olduğundan hareket ile optimum pH 5 olarak seçilmiştir. Akım yoğunluğunun elektrokimyasal arıtma uygulamasında organik madde ve KOİ giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla çelik elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen denemeler pH 5'de yürütülmüştür.

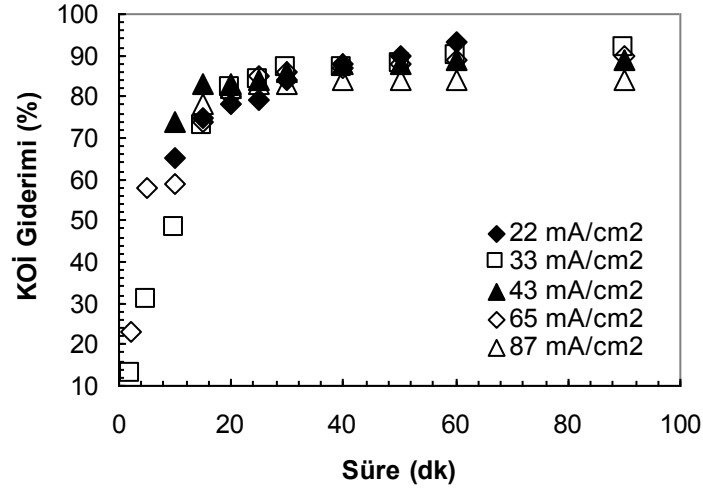


Şekil 4.4 : Başlangıç pH'sına Karşı KOİ Giderimleri

4.3.1.2. Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi

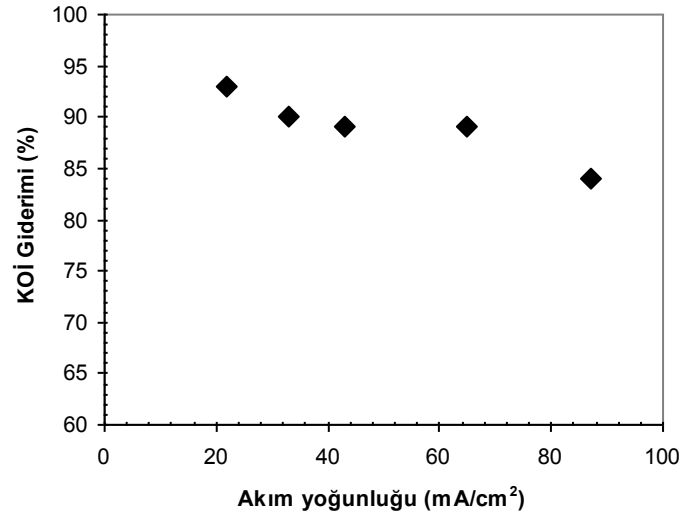
Elektrokimyasal arıtma uygulamasında akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla pH 5'de 22-87 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar EK B'de

verilmiştir. Bu çalışma kapsamında yürütülen denemelerde zamana bağlı olarak elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 : Farklı Akım Yoğunluklarında Zamana Karşı KOİ Giderimleri

Şekil 4.5’den görüldüğü üzere denemelerin yürütüldüğü tüm akım yoğunluklarında reaksiyonun ilk 25 dakikalık zaman diliminde KOİ gideriminde hızlı bir artış olduğu, ilerleyen reaksiyon sürelerinde artan süre ile KOİ gideriminde belirgin bir iyileşmenin söz konusu olmadığı söylenebilmektedir. Bu denemelerde de reaksiyonun ilk 5 dakikasında rengin tamamı giderilmiştir.



Şekil 4.6 : Akım Yoğunluğuna Karşı KOİ Giderimleri

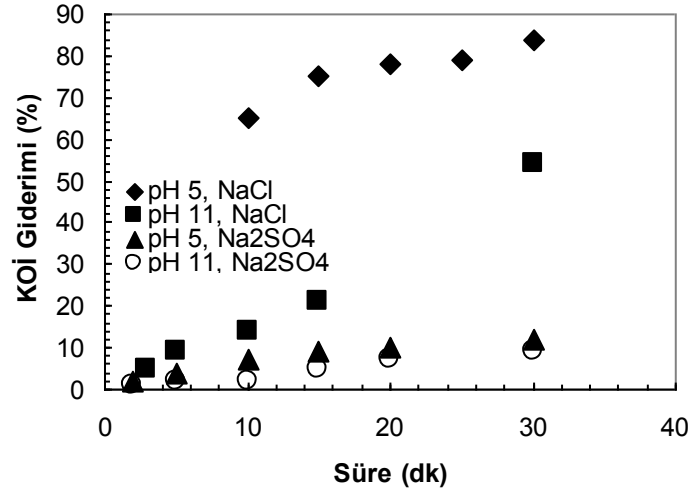
EK A3 ve EK B’de verilen deney sonuçları karşılaştırıldığında bu çalışma kapsamında incelenen koşullarda, akım yoğunluğunun çelik elektrotlar ile gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtma uygulamasında organik madde giderim verimleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir. Bu görüş akım yoğunluğuna bağlı Şekil 4.6’da verilen KOİ giderimlerinin karşılaştırılması ile de desteklenmektedir.

Yapılan literatür değerlendirmesi ışığında ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda elektrokimyasal arıtma uygulaması esnasında klor (Cl_2) ve hipoklorit (OCl^-) oluşumu söz konusu olmaktadır. Bu nedenle ortama ilave edilen veya sistemde mevcut olan NaCl sadece iletkenliği artırmamakta aynı zamanda oksidan oluşumuna sebep olmaktadır. Oksidan oluşumu nedeniyle elektrokimyasal arıtmada hem oksidasyon-redüksiyon hem de koagülasyon mekanizmalarının her ikisi de gerek organik madde gerekse renk gideriminde etkili olmaktadır. Ancak bu uygulamada oksidasyon mekanizmasının etkili olabilmesi için prosesin pH 11’den küçük değerlerde yürütülme ihtiyacı söz konusudur. pH 11’in üzerindeki değerlerde OCl_3^- ve OCl_4^- iyonlarının oluşumu nedeniyle oksidasyon gücünde önemli düşüşler meydana gelmektedir. Oksidasyon mekanizması üzerinde etkili olan diğer bir faktör ise uygulamanın yürütüldüğü sıcaklık değeridir. Zira yüksek sıcaklıklarda redoks reaksiyonları esnasında oluşan klorun (Cl_2) çözünürlüğü az olacağından oluşturulan oksidanlar etkin olarak kullanılamamaktadır. Bu oluşum özellikle yüksek akım yoğunluklarında söz konusu olabilmektedir. Yürütülen bu deneysel çalışma kapsamında 33 mA/cm^2 ’nin üzerindeki akım yoğunluklarında ilerleyen sürelerde reaksiyon çözeltisinde belirgin bir sıcaklık artışı gözlenmiştir. Bu ise oluşan oksidanların bir kısmının etkin olarak kullanılmamasına ve dolayısıyla artan akım yoğunluklarında KOİ giderim veriminde yaklaşık % 5’lik bir düşüşe neden olmuştur.

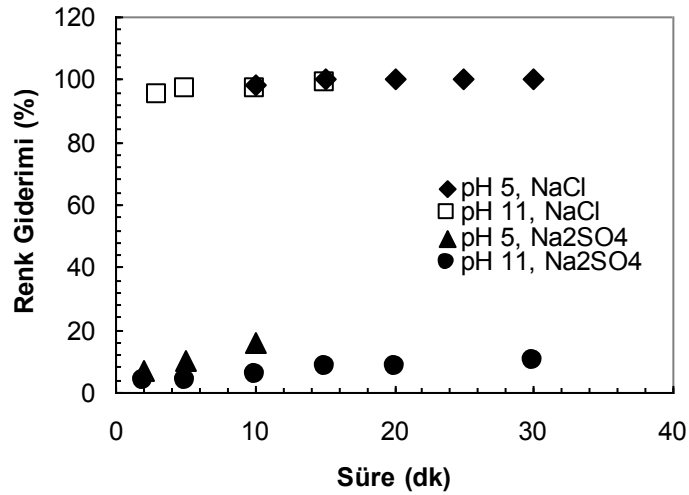
4.3.1.3. Elektrolit tipinin KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi

Deneysel çalışmanın bu aşamasında ele alınan banyo reçetesi aynı zamanda NaCl (40 g/L) yerine Na_2SO_4 (40g/L) kullanılarak da boyama işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Arıtma uygulaması sonucunda AOX oluşumunu minimize edebilmek amacıyla elektrokimyasal arıtılabilirlik denemeleri NaCl yerine Na_2SO_4 ile hazırlanan boya banyoları üzerinde 22 mA/cm^2 akım yoğunluğunda pH 5 ve 11’de çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alüminyum elektrotlar

kullanılması durumunda incelenen her iki pH’da da yeterli akıma ulaşamamıştır. Çelik elektrotlar kullanılması durumunda ulaşılan KOİ ve renk giderme verimleri sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de NaCl kullanılması durumu ile karşılaştırmalı olarak görülmektedir. EK E’de sodyum sülfatlı reçete ile hazırlanmış numuneler üzerinde yürütülen deney sonuçları kapsamlı olarak verilmiştir.



Şekil 4.7 : Çelik Elektrotlar Kullanılması Durumunda KOİ Giderimleri



Şekil 4.8 : Çelik Elektrotlar Kullanılması Durumunda Renk Giderimleri (620 nm)

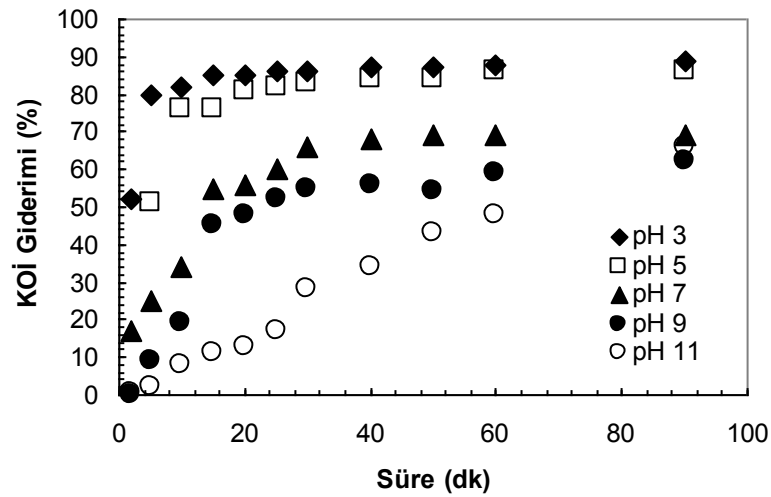
Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’den de görüldüğü üzere banyo reçetesinde NaCl’nin Na_2SO_4 ile yer değiştirmesi durumunda gerek KOİ gerekse renk giderimlerinde belirgin bir düşüş meydana geldiği söylenebilmektedir. pH 5’de 30 dakikalık elektrokimyasal arıtma sonucunda NaCl kullanılması durumunda % 84’lük KOİ ve % 100’lük renk

giderimi sağlanırken Na_2SO_4 'lü reçete ile hazırlanan numune üzerinde yürütülen denemede gerek renk gerekse KOİ giderimi % 10 ile sınırlı kalmıştır. pH 11'de de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yürütülen bu denemelerden elde edilen sonuçlardan hareket ile banyo reçetesinde Na_2SO_4 kullanılması durumunun elektrokimyasal arıtma uygulamasını başarısız kıldığı söylenebilmektedir.

4.3.2. Alüminyum elektrotlar ile elektrokimyasal arıtma uygulamaları deney sonuçları

4.3.2.1. Başlangıç pH'sının KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi

22 mA/cm² akım yoğunluğunda optimum başlangıç pH'sının belirlenmesi amacıyla alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulaması deney sonuçları EK C'de kapsamlı olarak verilmiştir. Şekil 4.9'da bu deneysel çalışmanın yürütüldüğü pH değerlerinde zamana karşı ulaşılan KOİ giderme verimleri görülmektedir.

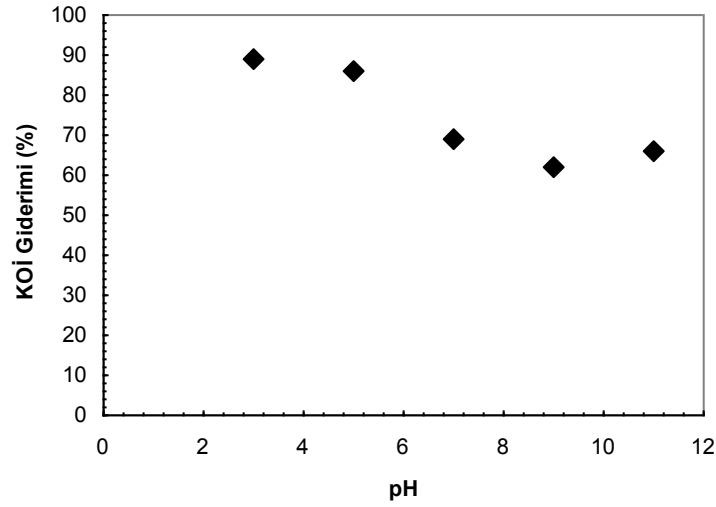


Şekil 4.9 : Farklı pH'larda Zamana Karşı KOİ Giderimleri

Şekil 4.9 incelendiğinde deneylerin yürütüldüğü tüm pH'larda sürenin artmasıyla KOİ giderim veriminin de belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. EK C'de verilen tablolardan da görüldüğü üzere 90 dakika reaksiyon süresi sonunda en yüksek KOİ giderme verimleri pH 3 ve 5'de sırasıyla % 80 ve % 90 olarak belirlenmiştir. pH 3'de yürütülen elektrokimyasal arıtma denemesinde ilk 5 dakikalık zaman diliminde % 80'lik KOİ ve renk giderme verimleri elde edilmiştir. Bu denemede reaksiyon süresinin 90 dakikaya uzatılması ile gerek organik madde gerekse renk gideriminde ilave %10'luk bir iyileşme sağlanmıştır. pH 5'de gerçekleştirilen denemelerde ise 10

dakika sonunda % 76'lık bir KOİ giderimi sağlanmış, reaksiyon süresinin 90 dakikaya çıkarılması ile % 10'luk ilave bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Buna karşın ilk 10 dakika sonunda ancak % 50 mertebesinde bir renk giderimi elde edilebilmiştir. Nötr ve alkali pH'larda yürütülen denemelerde ise 90 dakika sonunda KOİ giderimleri % 60-70 ile sınırlı kalmıştır.

Şekil 4.10'dan da görüldüğü üzere alüminyum elektrotlar ile yürütülen elektrokimyasal arıtma denemelerinde asidik ortamda daha yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

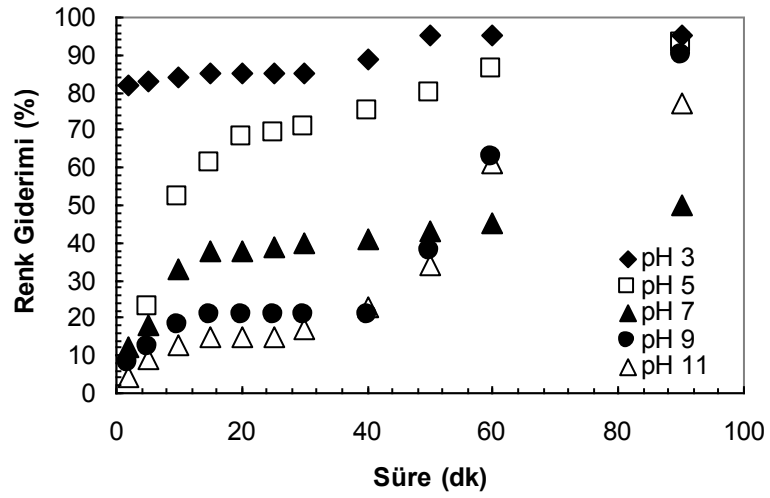


Şekil 4.10 : Başlangıç pH'sına Göre KOİ Giderimleri

Bayramoğlu ve diğerleri (2004), Kobyay ve diğerleri (2003) ve Kobyay ve diğerleri (2005) de yürüttükleri çalışmalarda aynı sonuca ulaşmıştır. İnan ve diğerleri (2004) de alüminyum anotlarında maksimum KOİ giderimini pH 6'nın altında elde etmiştir. Bunun nedeni Kim ve diğerleri (2002) tarafından şu şekilde açıklanabilmektedir: Alüminyum elektrotların kullanılması durumunda pH 2-3 arasında koagülasyonun ana mekanizması çift tabakanın bastırılmasıdır. Başlangıç pH'ı 4-9 arasında iken koagülasyon, adsorpsiyon, yük nötralizasyonu veya yumak içinde tutulma ile yürütülmektedir. Baskın kimyasal türler de ayrıca başlangıç pH'sına göre farklılık göstermektedir. Örneğin; Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ pH 2-3 arasında baskın iken $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ gibi polimerik türler pH 4-9 arasında oluşmakta ve $Al(OH)_3(k)$ olarak çökelmektedir. pH değeri 10'un üzerinde olduğu zaman $Al(OH)_4^-$ hidroksokompleksinin konsantrasyonunda artış meydana gelmekte ve dolayısıyla

$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{k})$ katı fazı çözünmektedir. Bu neden ile başlangıç pH'ı 4 ile 9 arasında iken elde edilen KOİ giderim verimleri başlangıç pH'sı 10'un üzerinde iken elde edilen KOİ giderim verimlerinden daha yüksek değerler olarak elde edilebilmektedir. Bu çalışmada da alkali pH'larda daha düşük KOİ giderme verimlerinin elde edilmesi Kim ve diğerleri (2002) tarafından yapılan açıklamayı desteklemektedir.

Şekil 4.11'de pH 3-11 aralığında, 22 mA/cm^2 akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar ile gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtma denemelerinde zamana karşı elde edilen renk giderim verimleri (620 nm 'de) görülmektedir.

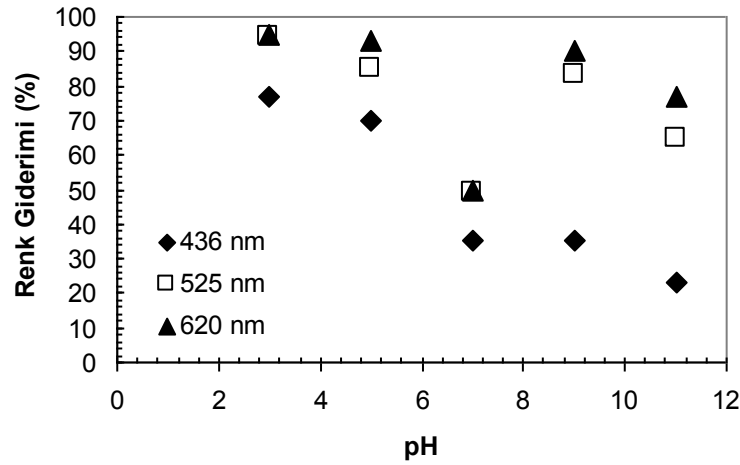


Şekil 4.11 : Farklı pH'larda Zamana Karşı Renk Giderimleri (Al Elektrotlar İçin)

Şekil 4.11 incelendiğinde, alüminyum elektrotlar ile 22 mA/cm^2 akım yoğunluğunda optimum başlangıç pH'sının belirlenmesi amacıyla yürütülen elektrokimyasal arıtma denemelerinde, renk gideriminin en hızlı gerçekleştiği pH değerinin 3 olduğu söylenebilmektedir. Bu denemede ilk birkaç dakikalık zaman diliminde % 80'lik renk giderimi elde edilmiştir. pH 5'de yürütülen denemede ise ilk 10 dakikalık zaman diliminde pH 3'e nazaran daha yavaş fakat diğer başlangıç pH'larında yürütülen deneylere nazaran oldukça hızlı bir renk giderimi sağlanmıştır. Bu hızlı renk giderimini takiben artan süre ile renk gideriminde belirgin bir iyileşme elde edilmiş ve 90 dakikalık reaksiyon süresi sonunda pH 3'deki renk giderimine (620 nm 'de) pratik olarak ulaşılmıştır. Dolayısıyla başlangıç pH'sına karşı 3 dalga boyunda 90 dakika süre sonunda ulaşılan renk giderim verimleri incelendiğinde en

yüksek renk giderim verimlerinin sırasıyla pH 3 ve 5’de elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.12).

Optimum başlangıç pH’sının belirlenmesi amacıyla alüminyum elektrotlar ile yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlarda en yüksek KOİ ve renk giderme verimleri pH 3’de elde edilmiş olmasına rağmen boya banyosunun oldukça alkali bir karaktere sahip olması nedeniyle asit ihtiyacını minimize edebilmek maksadı ile akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkisinin pH 5’de araştırılmasına karar verilmiştir. Seçilen bu başlangıç pH değeri aynı zamanda kirletici giderme mekanizmasının çift tabakanın bastırılması şeklinde değil, koagülasyon, adsorpsiyon, yük nötralizasyonu ve yumak içinde tutunma vb. olarak gerçekleşmesine de imkan tanımaktadır.



Şekil 4.12 : Başlangıç pH’sına Karşı Renk Giderimleri (Al Elektrotlar İçin)

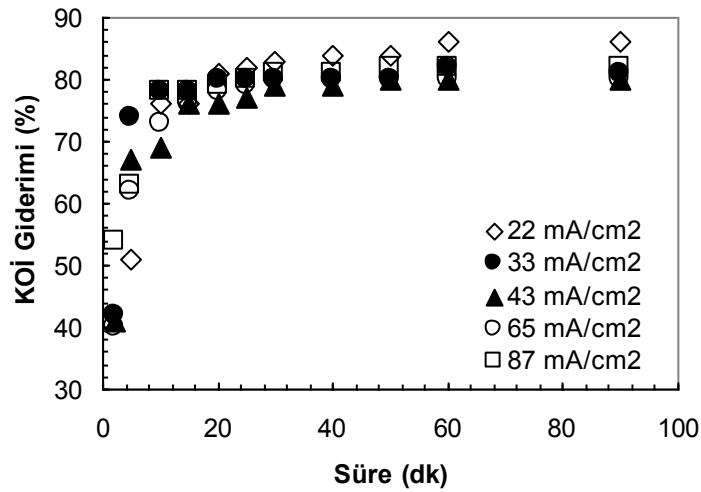
EK C’de verilen tablolar incelendiğinde pH 11 dışındaki tüm denemelerde başlangıç pH’sından bağımsız olarak reaksiyon sonunda ulaşılan pH’nın 9-10 arasında kaldığı görülmektedir. 4 ile 9 arasındaki başlangıç pH değerleri için gözlenen bu durum çözelti pH’sının karmaşık $Al^{3+}/Al(OH)_3(k)$ sisteminin tamponlama kapasitesi nedeniyle hızlı bir şekilde 9 civarında sabitlenmesi ile izah edilebilmektedir. Başlangıç pH’sı 9’dan yüksek olduğunda OH^- iyonlarının tüketilmesi nedeniyle son pH’nın düşmesini sağlayan monomerik $Al(OH)_4^-$ anyonu oluşmaktadır. $Al(OH)_4^-$, renk gideriminde etkisi olmayan bir hidroksokompleks tür olup, 9’un üzerindeki pH’larda giderim veriminde bir düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca çelik elektrotlar ile yürütülen deney sonuçlarına benzer olarak alüminyum elektrotlarda da reaksiyon

sonunda ölçülen pH'lar yine pH 11 hariç daima başlangıç pH'sından daha yüksek değerler olarak bulunmuştur.

Alüminyum elektrotlar ile 22 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki çamur oluşum miktarları incelendiğinde artan reaksiyon süresi ile oluşan çamur miktarında artış meydana geldiği söylenebilmektedir (EK C2). pH 5'de 20 dakika reaksiyon süresinde 1600 mg/L çamur oluşurken reaksiyon süresinin 90 dakikaya çıkarılması ile oluşan çamur miktarında neredeyse 10 kat artış meydana gelmektedir.

4.3.2.2. Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisi

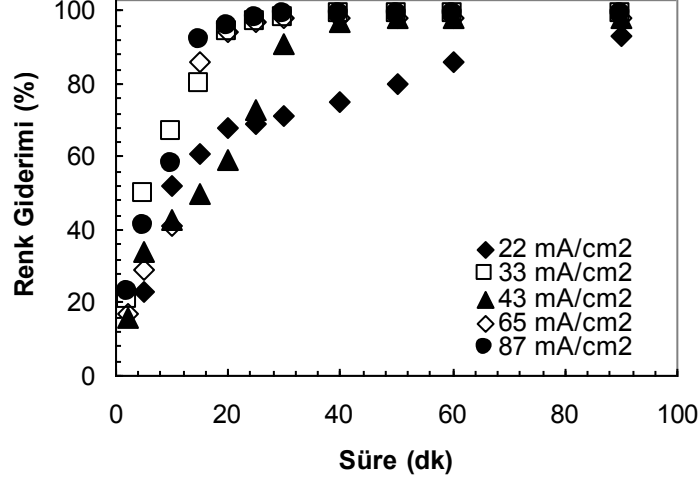
Alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla $22\text{-}87 \text{ mA/cm}^2$ aralığındaki akım yoğunluk değerlerinde pH 5'de yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarında zamana karşı elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamasında akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisini gösteren deney sonuçları ise EK D'de kapsamlı olarak verilmiştir.



Şekil 4.13 : Farklı Akım Yoğunluklarında KOİ Giderimleri

Şekil 4.13'den de görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artmasıyla KOİ gideriminde belirgin bir iyileşme elde edilememiştir. Deneysel çalışmanın yürütüldüğü tüm akım yoğunluğu değerlerinde reaksiyonun başlangıcında KOİ giderimi hızlı cereyan etmiş, ilerleyen reaksiyon sürelerinde ise neredeyse sabitlenmiştir. pH 5'de alüminyum elektrotlar kullanılarak akım yoğunluğunun renk giderim verimi üzerine etkisini

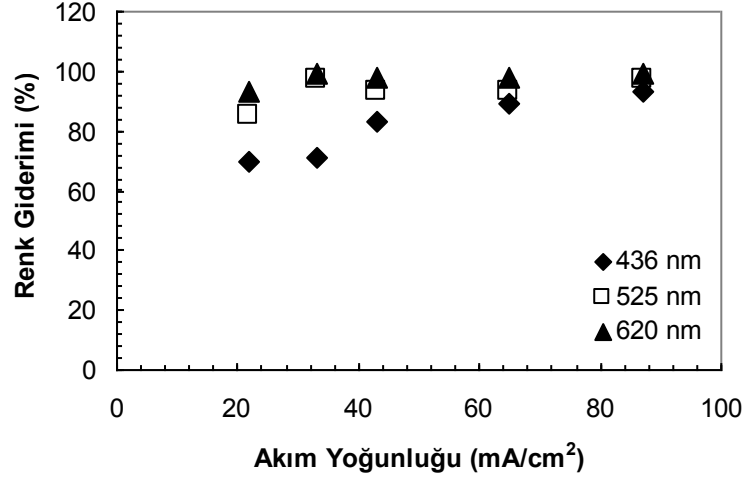
belirlemek amacıyla 22-87 mA/cm² aralığında yürütülen denemelerde zamana karşı 620 nm’de elde edilen renk giderme verimleri Şekil 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.14 : Farklı Akım Yoğunluklarında Zamana Karşı Renk Giderimleri

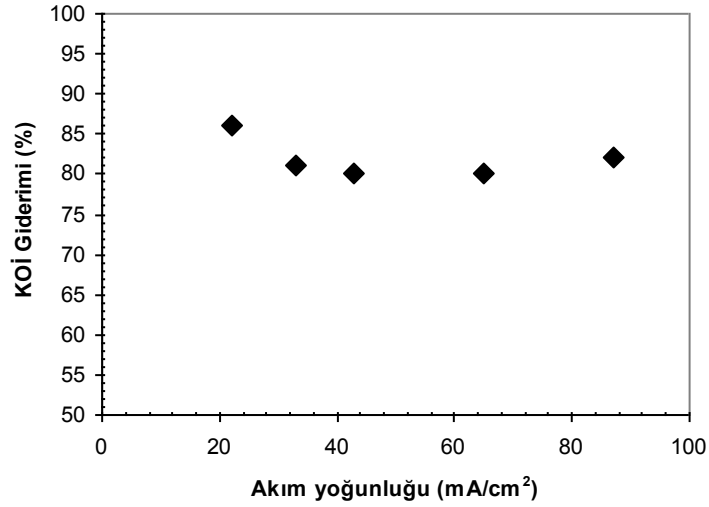
Şekil 4.14’den de görüldüğü üzere deneysel çalışmanın yürütüldüğü tüm akım yoğunluğu değerlerinde ilk 20 dakikalık zaman diliminde artan süre ile renk giderme veriminde artış meydana gelmiştir. Bu zaman dilimini takip eden sürelerde akım yoğunluğunun artması ile renk gideriminde belirgin bir artışın söz konusu olmadığı Şekil 4.15’den de görülmektedir.

Şekil 4.15’de, 90 dakika sonunda akım yoğunluğuna karşı üç farklı dalga boyunda elde edilen renk giderimleri verilmiştir. Elde edilen bu deneysel sonuçlar Rajkumar ve diğerlerinin (2006) çalışması ile uyum içerisindedir. Zira Rajkumar ve diğerleri tarafından renk gideriminin 18.05 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar arttığı, bu akım yoğunluğunun üzerindeki değerlerde renk giderme verimindeki artışın fazla olmadığı rapor edilmiştir.



Şekil 4.15 : Akım Yoğunluğuna Karşı Renk Giderimleri

Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi alüminyum elektrotlar ile pH 5'de yürütülen deneylerde en yüksek KOİ giderimi 22 mA/cm²'de elde edilmekle birlikte akım yoğunluğunun KOİ gideriminde belirgin bir etkiye sebep olmadığı söylenebilmektedir.



Şekil 4.16 : Akım Yoğunluğuna Karşı KOİ Giderimleri

EK D incelendiğinde akım yoğunluğu arttıkça alüminyum elektrotların çözünmesi de arttığından oluşan çamur miktarlarında da artış olduğu görülmektedir. EK B ve EK D oluşan çamur miktarları açısından karşılaştırıldığında alüminyum elektrotlar kullanıldığında oluşan çamur miktarlarının çelik elektrotlar kullanıldığında oluşan çamur miktarlarından çok daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca boya

banyosunun yüksek miktarda NaCl içermesi de elektrodun daha fazla çözünmesine ve dolayısıyla daha yüksek miktarlarda çamur oluşumuna neden olmuştur.

Çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılarak başlangıç pH'sı ve akım yoğunluğunun renk ve organik madde giderimi üzerine etkisini belirlemek için yürütülen deney sonuçlarından hareket ile genel bir değerlendirme yapıldığında en iyi renk ve KOİ gideriminin alüminyum elektrot için 3, çelik elektrot için 5 olmak üzere asidik ve hafif asidik pH'larda elde edildiği gözlenmiştir. Asit ihtiyacını minimize edebilmek amacıyla optimum pH her iki elektrot malzemesi için de pH 5 olarak seçilmiştir. Renk ve KOİ gideriminin yine her iki elektrot malzemesi için de artan akım yoğunluğu ile belirgin bir iyileşme göstermemesi nedeniyle güç gereksinimini de minimize edebilmek amacıyla optimum akım yoğunluğu olarak uygulanan en düşük akım yoğunluğu değeri olan 22 mA/cm² seçilmiştir.

4.3.3. Boya banyo bileşenlerinin elektrokimyasal arıtma uygulaması üzerine etkisi

Boya banyo bileşenlerinin elektrokimyasal arıtma uygulamasında organik madde ve renk giderim verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla bir seri deneysel çalışma planlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen deneysel çalışmada banyo kompozisyonu söz konusu banyoda mevcut olan her bir bileşenin etkisini belirleyebilecek düzende hazırlanmıştır. Bu çerçevede hazırlanan banyo kompozisyonları Tablo 4.4'de verilmiştir. "K" simgesi kompozisyonu ifade etmektedir.

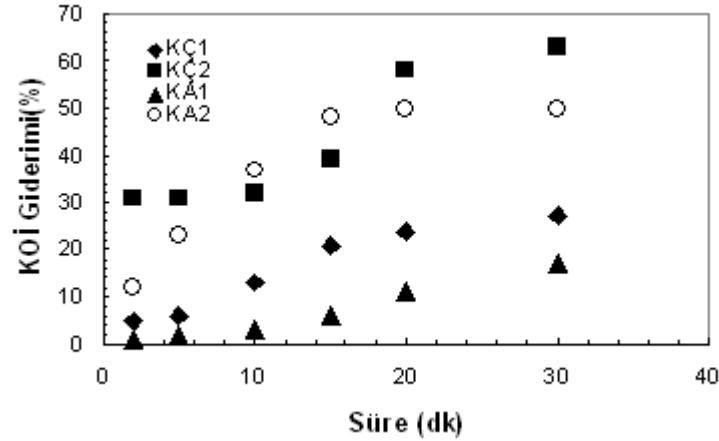
Tablo 4.4: Boya Banyo Kompozisyonları

	K 1	K 2	K 3	K 4	K 5	K 6
Boyarmadde Karışımı	Tam Karışım	Tam Karışım	Tam Karışım	Tam Karışım	Tam Karışım	-
NaCl	3000 mg/L	40000 mg/L	3000 mg/L	3000 mg/L	3000 mg/L	40000 mg/L
Na₂CO₃	-	-	13 g/L	-	13 g/L	-
İyon tutucu	-	-	-	0.8 g/L	0.8 g/L	0.8 g/L

Tablo 4.4'de tanımlanan numuneler banyonun orijinal pH'sını temsil etmek üzere pH 11'de ve 22 mA/cm² akım yoğunluğunda elektrokimyasal arıtma denemelerine tabi tutulmuştur. Söz konusu deneysel çalışma kapsamında yürütülen ön denemelerde öngörülen akımın sağlanması için gerekli olan minimum elektrolit (NaCl)

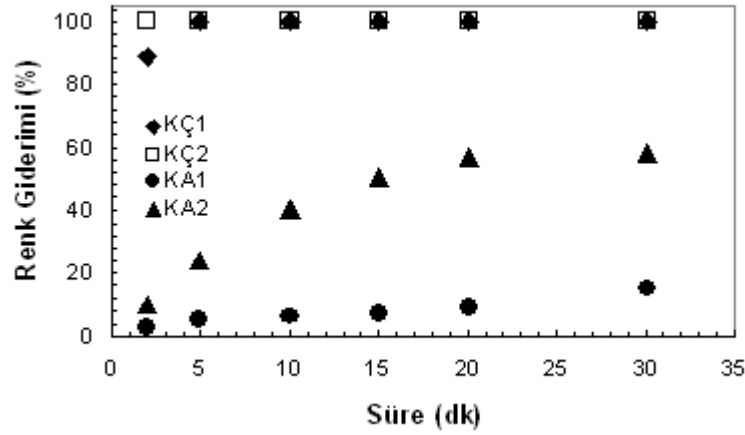
konsantrasyonu 3000 mg/L olarak belirlenmiş ve boya banyo bileşenlerinin elektrokimyasal arıtma uygulamasında organik madde ve renk giderimi üzerine etkileri bu söz konusu NaCl konsantrasyonu kullanılarak belirlenmesine karar verilmiştir.

Deneysel çalışmanın ilk aşamasında NaCl konsantrasyonunun organik madde ve giderme verimleri üzerine etkisi 3000 ve 40000 mg/L (orijinal muhtevası) NaCl konsantrasyonları ve sadece boyarmadde karışımı kullanılarak araştırılmıştır. Bu deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar çelik elektrotlar için EK F1, F2’de ve alüminyum elektrotlar için ise EK G1, G2’de detaylı olarak verilmiştir. NaCl konsantrasyonunun organik madde ve renk giderimi üzerine etkisi çelik ve alüminyum elektrotlar için karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de görülmektedir. Bu şekillerde Ç notasyonu ile çelik elektrotlar, A ile de alüminyum elektrotlar simgelenmektedir. K notasyonu ise kompozisyonu ifade etmektedir.



Şekil 4.17 : NaCl Konsantrasyonunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi

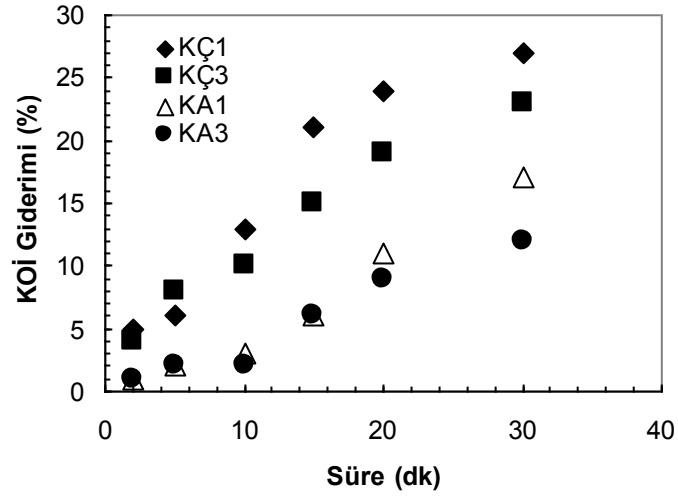
Şekil 4.17’den görüldüğü üzere çelik elektrotlar durumunda NaCl konsantrasyonu 3000 mg/L’den 40000 mg/L’ye çıkarıldığında organik madde giderimi ilk 2 dakikada oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, 30 dakika reaksiyon süresi sonunda ise % 63’lük bir organik madde giderimi sağlanmaktadır. NaCl konsantrasyonunun düşük olduğu durumda ise yavaş ve oldukça sınırlı bir organik madde giderimi elde edilmektedir. Diğer taraftan çalışılan NaCl konsantrasyonlarında renk gideriminin NaCl konsantrasyonundan önemli derecede etkilenmediği söylenebilmektedir (Şekil 4.18).



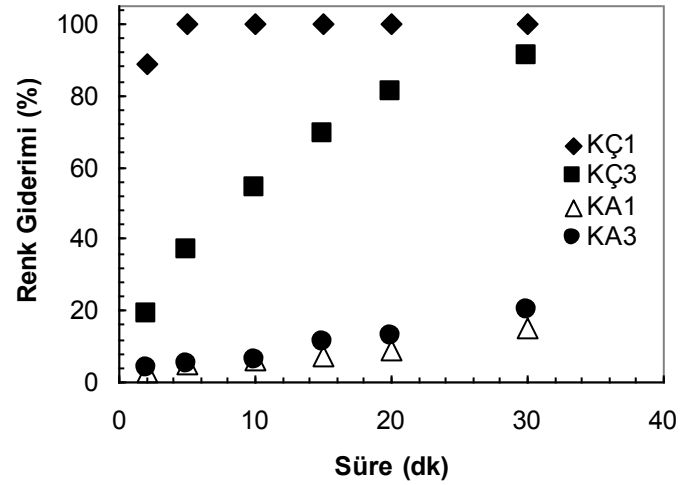
Şekil 4.18 : NaCl Konsantrasyonunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (620 nm)

Alüminyum elektrotlar durumunda KOİ giderimi yine düşük NaCl konsantrasyonunda yüksek NaCl konsantrasyonuna göre daha az ve yavaş bir şekilde cereyan etmektedir (Şekil 4.17). 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda 30 dakika reaksiyon süresi sonunda renk giderimi % 17 ile sınırlı iken 40000 mg/L NaCl konsantrasyonunda % 50 mertebesine ulaşmaktadır. Bu sonuçlardan hareket ile alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda artan tuz konsantrasyonu ile renk gideriminde belirgin bir artışın meydana geldiği söylenebilmektedir (Şekil 4.18).

Kompozisyon 3 üzerinde çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarında (sırasıyla EK G3 ve F3) sodyum karbonatın organik madde giderimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı Şekil 4.19'dan görülmektedir. Ancak her iki elektrot malzemesi için de ortamda boyarmadde karışımı ile birlikte Na_2CO_3 bulunması durumunda sınırlı organik madde giderimi elde edilmiştir. Bunun nedeni reaksiyon esnasında elektrot yüzeylerinin karbonat tabakası ile kaplanması ile açıklanabilmektedir. Zira elektrokimyasal arıtma denemeleri sonrasında elektrot yüzeylerinin beyaz bir tabaka ile kaplanması ve bu oluşumun asit ile temizlik sonrasında giderilebiliyor olması, oluşan bu tabakanın karbonat olduğu görüşünü desteklenmektedir.



Şekil 4.19 : Sodyum Karbonatın KOİ Giderimi Üzerine Etkisi



Şekil 4.20 : Sodyum Karbonatın Renk Giderimi Üzerine Etkisi (620 nm)

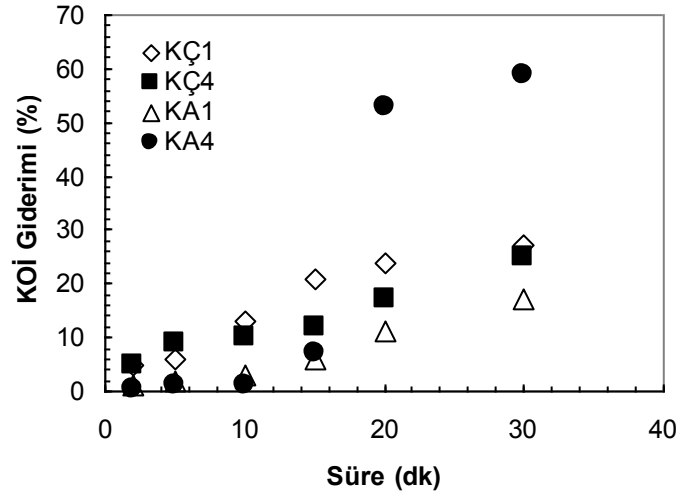
Şekil 4.20 incelendiğinde alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda sodyum karbonatın renk giderim verimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu deneysel çalışmada alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda çelik elektrotlara nazaran oldukça sınırlı renk giderim verimleri elde edilmiştir. Çelik elektrotlar kullanılması durumunda ise sodyum karbonat ilavesinin renk giderim hızını yavaşlattığı ancak 30 dakika reaksiyon süresi sonunda birbirine yakın renk giderimleri elde edildiği Şekil 4.20’den de görülmektedir.

Alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda 30 dakikalık elektrokimyasal arıtma uygulaması sonunda % 20 gibi oldukça sınırlı bir renk giderme veriminin elde edilmesi üretilen koagülan miktarı ile ilişkilendirilmemektedir. Zira Kompozisyon 1 sadece boyarmadde karışımı ve NaCl içeren numune ile yürütülen denemede 30 dakika sonunda AKM bazında 2054 mg/L koagülan oluşturulmuş iken Kompozisyon 3 ile gerçekleştirilen uygulamada bu miktar 74 mg AKM/L ile sınırlı kalmıştır. Ancak her iki denemede de aynı düzeyde renk ve organik madde giderme verimleri elde edilmiştir. Yürütülen bu denemelerde Kompozisyon 1 durumunda Kompozisyon 3 durumuna göre daha yüksek giderme verimleri elde edilmiş olabilse idi Na_2CO_3 'ün koagülan oluşumuna engelleyici bir rol oynayarak proses performansını düşürdüğü savunulabilir idi. Ancak her iki kompozisyonda da benzer giderme verimlerinin elde edilmesinden hareket ile bu görüş geçerliliğini yitirmektedir. Bunun ile birlikte alüminyum elektrotlar kullanıldığında Na_2CO_3 'ün alüminyum elektrotların çözünmesini engellediği Kompozisyon 5 ile yürütülen denemede de AKM bazında 63 mg/L koagülan oluşumu ile de doğrulanmaktadır. Ancak bu etki çelik elektrotların kullanılması durumunda Kompozisyon 3 durumu yine gözlenmek ile birlikte Kompozisyon 5'de saptanamamıştır.

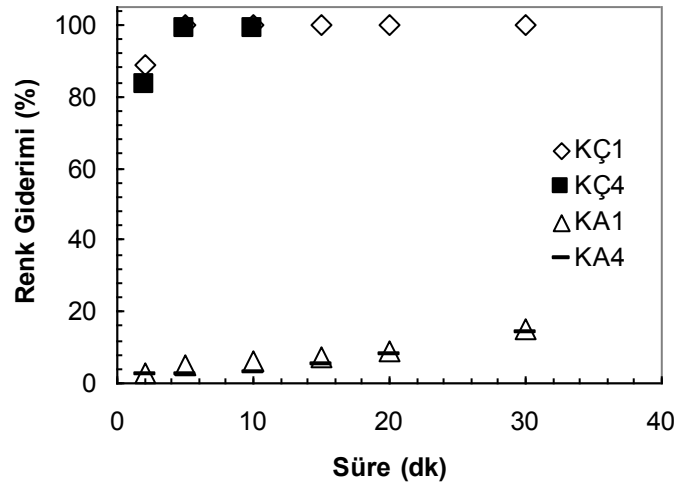
İyon tutucunun bünyesinde bulundurduğu organik maddenin elektrokimyasal yöntem ile giderimini araştırmak üzere sadece 0.8 g/L iyon tutucu ve 40 g/L NaCl içerecek şekilde (Kompozisyon 6) sentetik olarak hazırlanmış numuneler pH 9 ve 11'de arıtma uygulamasına tabi tutulmuş, elde edilen sonuçlar sırasıyla EK F6 ve F7'de verilmiştir. pH 9'da yürütülen deneyde 30 dakika reaksiyon süresi sonunda KOİ 311 mg/L'den 111 mg/L'ye indirilmiş ve % 65 giderme verimi elde edilmiştir. pH 11'de gerçekleştirilen denemede ise 30 dakika elektrokimyasal arıtma uygulaması sonunda % 35'lik KOİ giderimi sağlanmıştır. Tekstil boyama proseslerinde iyon tutucuların demir, mangan vb. gibi sertlik oluşturan katyonları kompleks olarak bağlayarak etkisiz hale getirdiği ve elektrokimyasal arıtmanın da bu katyonların oluşturulması ve çöktürülmesi esasına dayandığı düşünüldüğünde bu çalışmada kullanılan iyon tutucunun proses verimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı ve söz konusu yöntem ile arıtılabildiği söylenebilmektedir.

Boya kompozisyonunda yer alan iyon tutucunun boyarmadde karışımı (Kompozisyon 4) ile birlikte bulunması durumunda bu banyo bileşeninin organik madde ve renk giderme verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla yürütülen

deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar çelik ve alüminyum elektrot için sırasıyla EK F4 ve G4’de kapsamlı olarak verilmiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.21 ve 4.22’de çelik ve alüminyum elektrotlar için Kompozisyon 1 ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.21 : İyon Tutucunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi



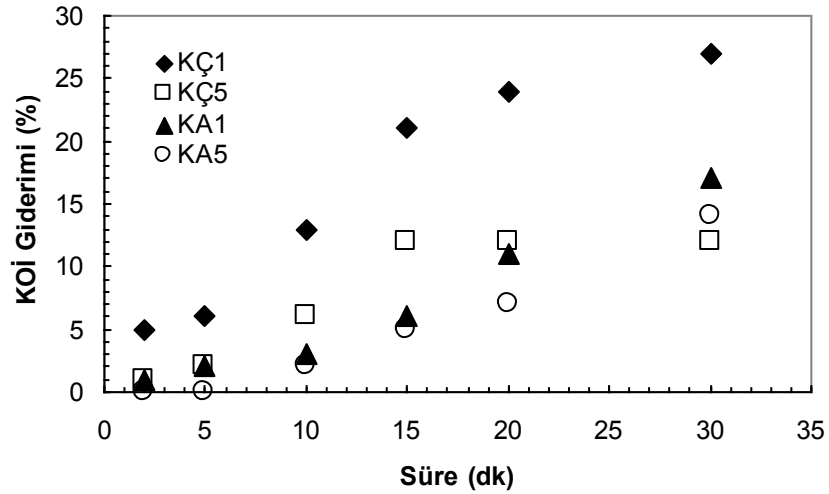
Şekil 4.22 : İyon Tutucunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (620 nm)

Şekil 4.21 incelendiğinde çelik elektrotlar durumunda iyon tutucunun boyarmadde karışımından organik madde ve renk giderim verimleri üzerinde önemli bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. Gerek ortamda iyon tutucu bulunması gerekse

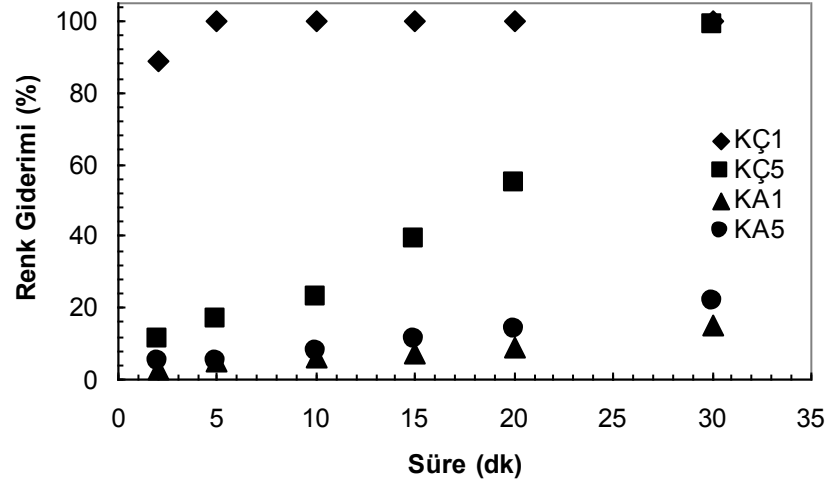
bulunmaması durumunda % 100 civarı renk giderimi 5 dakika gibi kısa bir sürede elde edilir iken yaklaşık % 25 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Alüminyum elektrotlar durumunda 20 dakikanın sonunda organik madde giderim hızında belirgin bir artış meydana gelerek ortamda iyon tutucu bulunması halinde bulunmaması haline göre daha yüksek organik madde giderimine ulaşılmıştır. Ortamda iyon tutucunun bulunmasının renk giderimini etkilemediği, her iki durumda da oldukça düşük renk giderimleri elde edildiği Şekil 4.22’den de görülmektedir.

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de iyon tutucu ve Na_2CO_3 ’ün birlikte bulunmasının KOİ giderim verimi üzerine etkisi verilmiştir. Çelik elektrotlar kullanılması durumunda Kompozisyon 1 ile Kompozisyon 5’in (EK F) elektrokimyasal arıtma uygulamasından elde edilen giderme verimleri karşılaştırıldığında, ortamda iyon tutucu ve Na_2CO_3 ’ün birlikte bulunması durumunda organik madde giderme veriminde belirgin bir azalmanın söz konusu olduğu görülmektedir (Şekil 4.23). KOİ giderim hızındaki bu yavaşlama renk gideriminde daha belirgin olarak gözlenmektedir (Şekil 4.24).

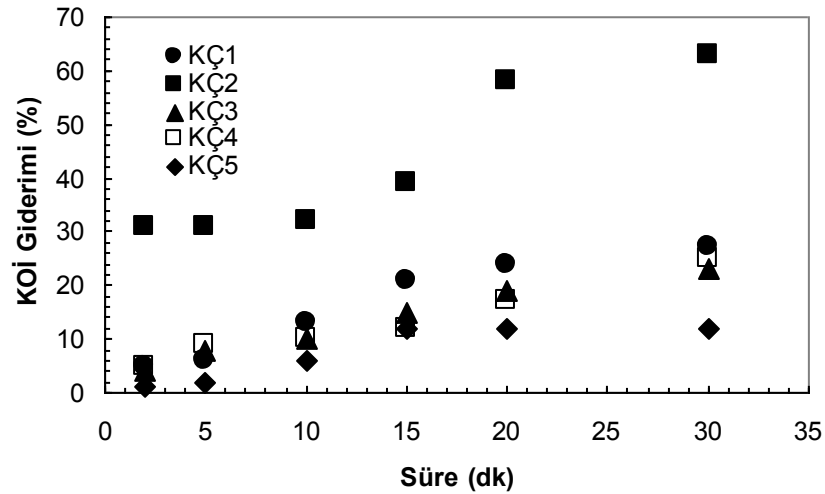


Şekil 4.23 : İyon Tutucu ve Na_2CO_3 ’ün KOİ Giderimi Üzerine Etkisi

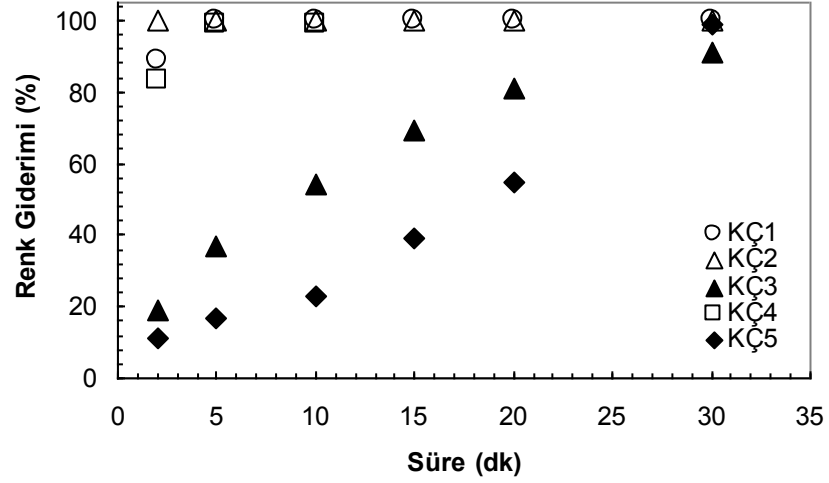


Şekil 4.24 : İyon Tutucu ve Na₂CO₃'ün Renk Giderimi Üzerine Etkisi (620 nm)

Alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda Kompozisyon 1 ve Kompozisyon 5'in elektrokimyasal arıtma denemelerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında Kompozisyon 5 üzerinde yürütülen uygulamada yaklaşık 35 kat daha az koagülan oluşturulmasına rağmen her iki durumda da birbirine oldukça yakın organik madde ve renk giderimleri elde edildiği söylenebilmektedir. Şekil 4.25 alüminyum elektrotlar için banyo bileşenlerinin KOİ giderim verimi üzerine etkisini göstermektedir.

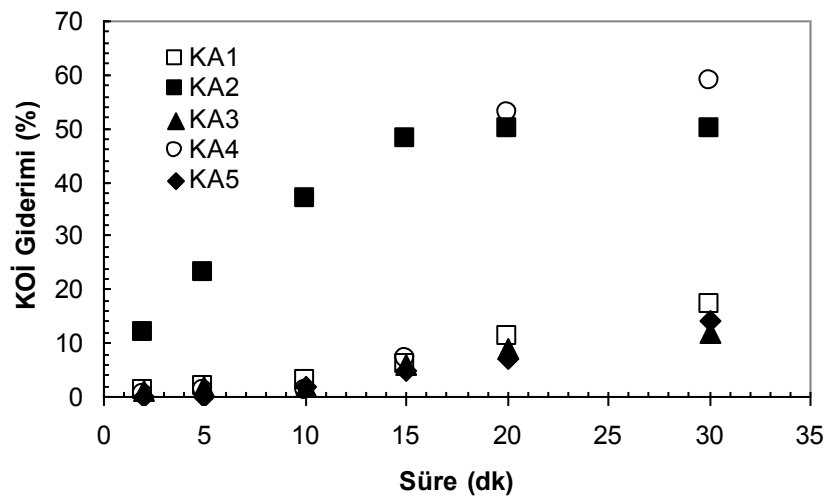


Şekil 4.25 : Çelik Elektrotlarda Banyo Bileşenlerinin KOİ Giderimi Üzerine Etkisi

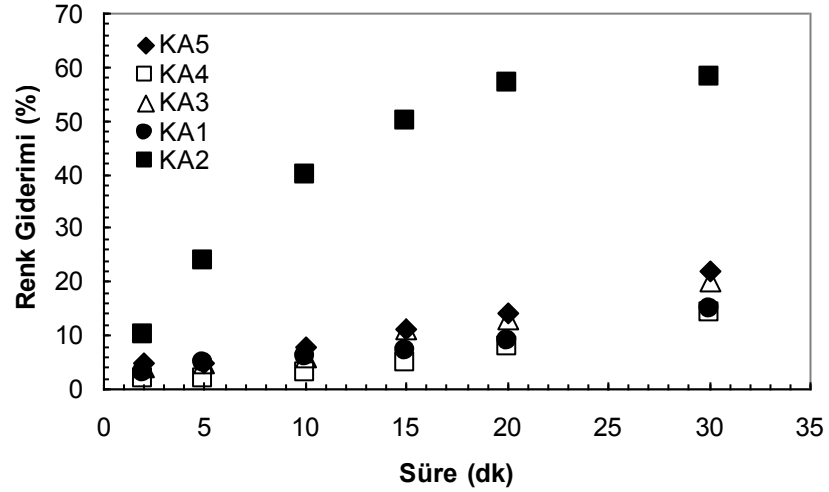


Şekil 4.26 : Çelik Elektrotlarda Banyo Bileşenlerinin Renk Giderimi Üzerine Etkisi

Şekil 4.25’de verilen tüm deney sonuçlarının değerlendirilmesi yapıldığında çelik elektrotlar durumunda iyon tutucunun boyarmadde karışımı ile birlikte bulunmasının gerek renk gerekse KOİ giderim hızı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir. Buna karşın boyarmadde karışımının Na_2CO_3 ile birlikte bulunması durumunda KOİ giderim hızında belirgin bir değişim olmamakla birlikte renk giderim hızında belirgin bir yavaşlama gözlenmektedir. Bu yavaşlama Şekil 4.26’dan da (620 nm’de) görülmektedir. Renk giderme hızının en yavaş olduğu durum ise yukarıda da sözü edildiği üzere iyon tutucunun soda ile birlikte bulunduğu kompozisyonda elde edilmektedir.



Şekil 4.27 : Al Elektrotlarda Banyo Bileşenlerinin KOİ Giderimi Üzerine Etkisi



Şekil 4.28 : Al Elektrotlarda Banyo Bileşenlerinin Renk Giderimi Üzerine Etkisi

Alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda banyo bileşenlerinin elektrokimyasal arıtma ile KOİ ve renk giderimine etkileri topluca sırayla Şekil 4.27 ve 4.28’de görülmektedir.

Şekil 4.27 ve 4.28 (620 nm’de) incelendiğinde banyo bileşenlerinin alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda gerek KOİ gerekse renk giderimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı söylenebilmektedir.

4.3.4. Koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları

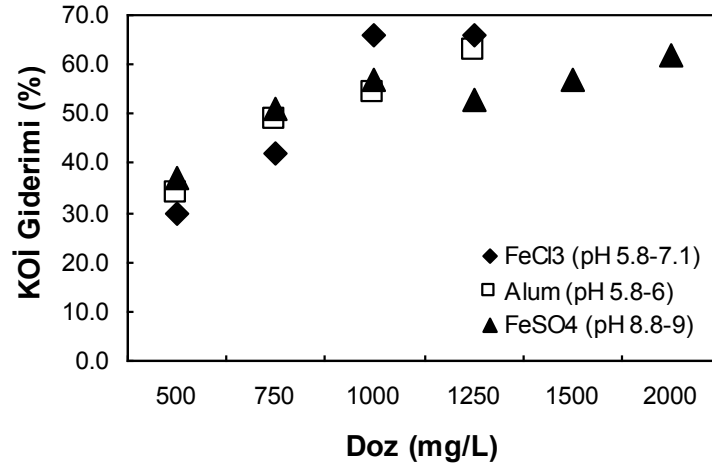
Koagülasyon-flokülasyon deneylerine esas alınan reaktif boya banyoları karakterizasyonu Tablo 4.5’de görülmektedir.

Tablo 4.5: Koagülasyon-Flokülasyon Deneylerinde Kullanılan Boya Banyolarının Karakteri

Parametre		Birim	Numune 7	Numune 8
Renk	436 nm	1/cm	0.544	0.517
	525 nm	1/cm	0.748	0.692
	620 nm	1/cm	0.900	0.811
KOİ		mg/L	318	301
Klorür		mg/L	21250	23400
Alkalinite		mg CaCO ₃ /L	12500	12800
pH		-	10.9	11.1

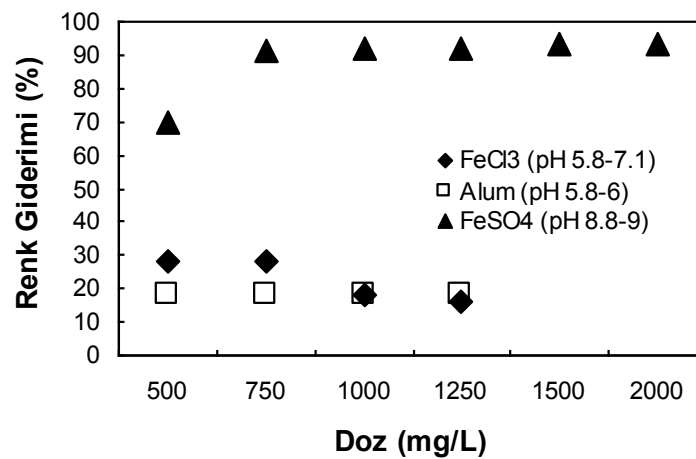
Deneyssel çalışmanın bu aşamasında geniş bir dozaj aralığında yürütülen koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları FeSO₄, FeCl₃ ve alum kullanılması

durumları için topluca EK H’da verilmiştir. Şekil 4.29’da sözü edilen koagülanların geniş bir dozaj aralığında elde edilen KOİ giderme verimleri görülmektedir.



Şekil 4.29 : Koagülan Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi

Şekil 4.29 incelendiğinde denenen dozaj aralığında artan FeSO_4 ve alum dozu ile KOİ giderme veriminde artış meydana gelmiştir. Benzer sonuçlar FeCl_3 kullanılması durumunda elde edilmek ile birlikte 1000 mg/L’nin üzerindeki dozajlarda KOİ giderme veriminde bir iyileşme sağlanmamıştır. Bu deneysel çalışmada en yüksek KOİ giderme verimi koagülan olarak FeCl_3 kullanılması durumunda sağlanmış, Şekil 4.30’dan da görüleceği üzere söz konusu denemelerde % 20-30 arasında değişen oldukça sınırlı renk giderme verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.30 : Koagülan Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (620 nm)

FeCl_3 durumuna benzer olarak koagülan olarak alum kullanıldığında da % 20-30 arasında değişen oldukça sınırlı renk giderme verimlerine ulaşılmıştır.

Bu deneysel çalışmada en yüksek renk giderme verimleri koagülan olarak FeSO_4 kullanılması durumunda gerçekleşmiştir. Söz konusu denemelerde Şekil 4.30'dan da görüldüğü üzere 750 mg/L FeSO_4 dozajında % 90 renk giderimi sağlanmış bu değer üzerindeki dozajlarda renk gideriminde bir iyileşme saptanmamıştır.

Geniş bir dozaj aralığında yürütülen koagülasyon-flokülasyon deney sonuçları için genel bir değerlendirme yapıldığında, en yüksek KOİ giderim verimleri 1250 mg/L ve üzerindeki dozajlarda FeCl_3 ile elde edilmekle birlikte alum ve FeSO_4 kullanılması durumunda da % 50-60 civarında organik madde gideriminin sağlandığı, buna karşın FeCl_3 ve alum kullanılması durumunda renk giderimlerinin oldukça sınırlı olduğu söylenebilmektedir. Bu verilerden hareket ile söz konusu reaktif boya banyosundan gerek renk gerekse organik madde gideriminde FeSO_4 ile koagülasyon uygulamasının başarılı olduğu sonucuna varılmış ve anılan banyonun etkin bir şekilde arıtımı için optimum FeSO_4 dozu 1000 mg/L olarak belirlenmiştir.

4.3.5. Fenton deney sonuçları

Fenton deneylerine esas alınan reaktif boya banyosu karakterizasyonu Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.6: Fenton Deneylerinde Kullanılan Boya Banyosunun Karakteri

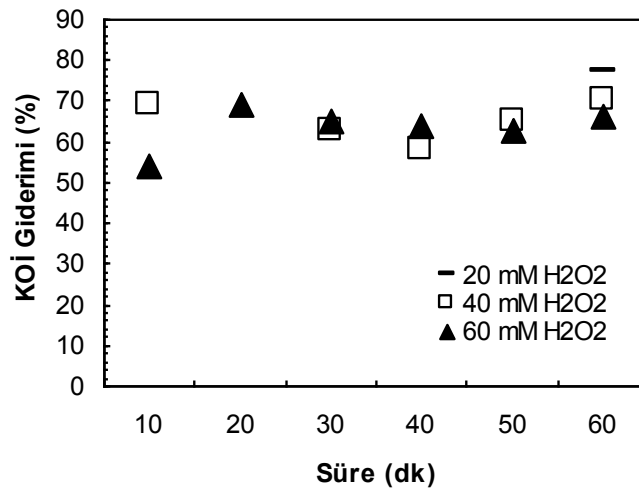
Parametre		Birim	Numune 9
Renk	436 nm	1/cm	0.518
	525 nm	1/cm	0.651
	620 nm	1/cm	0.756
KOİ		mg/L	305
Klorür		mg/L	22350
Alkalinite		mg CaCO_3 /L	12780
Ph		-	11.06

Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu (20 nM) sabit tutularak 0.5, 1, 2 ve 5 mM olmak üzere farklı Fe^{2+} konsantrasyonları kullanılarak pH 3'de yürütülen Fenton denemelerinden elde edilen sonuçlardan söz konusu boya banyo numunesinden etkin düzeyde KOİ ve renk giderimi için optimum Fe^{2+} konsantrasyonu 5mM olarak belirlenmiştir. Fe^{2+} dozunun KOİ giderimi üzerindeki etkisi Tablo 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.7 : Fe²⁺ Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi

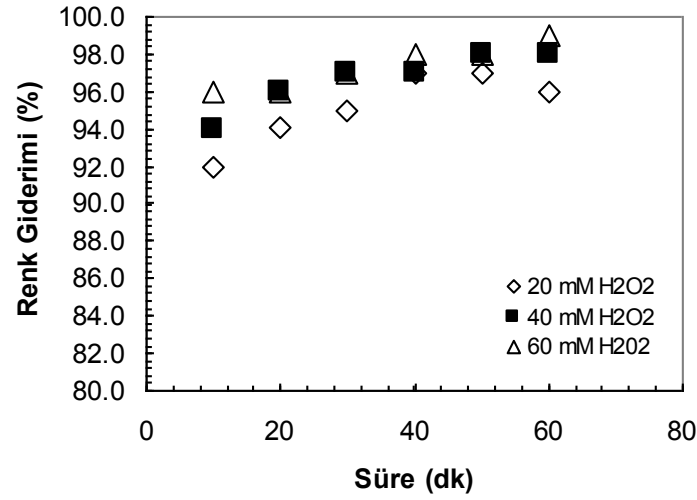
Fe ²⁺ Dozu (mM)	Çıkış KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)
0.5	290	5
1	259	15
2	183	40
5	70	77

Tablo 4.7’den görüldüğü üzere denenen demir dozlarında en yüksek KOİ giderimi 5 mM Fe²⁺ konsantrasyonunda elde edilmiştir. 5 mM Fe²⁺ konsantrasyonu hariç diğer Fe²⁺ konsantrasyonlarında renk ölçümleri ortamda Fe³⁺ bulunması ve uzaklaştırılamaması nedeniyle yapılamamıştır. 5 mM Fe²⁺ konsantrasyonunda optimum H₂O₂ dozunun belirlenmesi amacıyla yürütülen deney sonuçları KOİ ve renk parametresi için sırasıyla Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de verilmiştir (EK I).



Şekil 4.31 : Fenton Denemesinde H₂O₂ Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi

En yüksek KOİ giderim veriminin 20 mM H₂O₂ dozu kullanılması durumunda elde edildiği ve H₂O₂ dozunun artmasıyla ve reaksiyon süresinin uzatılması ile organik madde gideriminde belirgin bir iyileşme kaydedilemediği Şekil 4.31’den görülmektedir. H₂O₂ dozunun renk giderim verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.32’de gösterilmiştir (620 nm’de).



Şekil 4.32 : Fenton Denemesinde H₂O₂ Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi

Yürütülen Fenton uygulaması denemelerinde renk giderim veriminin artan H₂O₂ dozu ile artış gösterdiği ancak kullanılan her üç H₂O₂ dozunda da birbirine oldukça yakın renk giderimlerinin elde edildiği ayrıca uzatılan reaksiyon süresi ile renk giderim verimlerinde bir artış meydana geldiği ancak bu iyileşmenin önemli bir seviyede olmadığı Şekil 4.32'den görülmektedir.

4.4. Yöntemlerin Karşılaştırılması

Bu çalışma çerçevesinde yürütülen arıtılabilirlik uygulamalarından elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesini yapmak amacıyla Tablo 4.8 oluşturulmuştur.

Tablo 4.8 : Optimum Koşullarda Proseslerin Karşılaştırılması

Proses	Optimum Koşullar	Renk Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	Çamur Miktarı (mg/L)	AOX (mg Cl ⁻ /L)
Koa-Flo					
Alum ile	Doz 2000 mg/L, pH 6.24	18	63	456	*
FeCl₃ ile	Doz 1250 mg/L, pH 5.82	18	66	824	*
FeSO₄ ile	Doz 1000 mg/L, pH 8.98	92	57	592	4.22
Fenton					
	5 mM Fe ²⁺ , 20 mM H ₂ O ₂ , 20 dk	96	77	535	*
EC					
Çelik Elektrot	22 mA/cm ² , pH 5, 20 dk	100	78	2183	5.49
Al Elektrot	22 mA/cm ² , pH 5, 20 dk	68	81	1606	3.71

*Ölçüm yapılmadı

Tablo 4.8'den görüldüğü üzere Fenton oksidasyonunda ve alüminyum ve çelik elektrotların kullanıldığı her iki elektrokimyasal arıtma uygulamasında KOİ giderimleri birbirine oldukça yakın olarak elde edilmekle birlikte en yüksek KOİ giderimi alüminyum elektrot durumunda elde edilmiştir. Ancak renk giderimi açısından bir karşılaştırma yapıldığında alüminyum elektrodun diğerleri gibi yüksek bir verime sahip olmadığı görülmektedir. Alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon denemelerinde 20 dakikalık zaman dilimi sonrasında artan reaksiyon sürelerinde renk giderme veriminde belirgin bir iyileşme söz konusu olmakla birlikte oluşan çamur miktarında da önemli bir artış meydana gelmiştir. Bu nedenle alüminyum elektrot durumu için optimum reaksiyon süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. Çelik elektrot kullanılması durumunda 5 dakikadan çok daha kısa reaksiyon sürelerinde % 95 üzerinde renk giderimi elde edilmiştir.

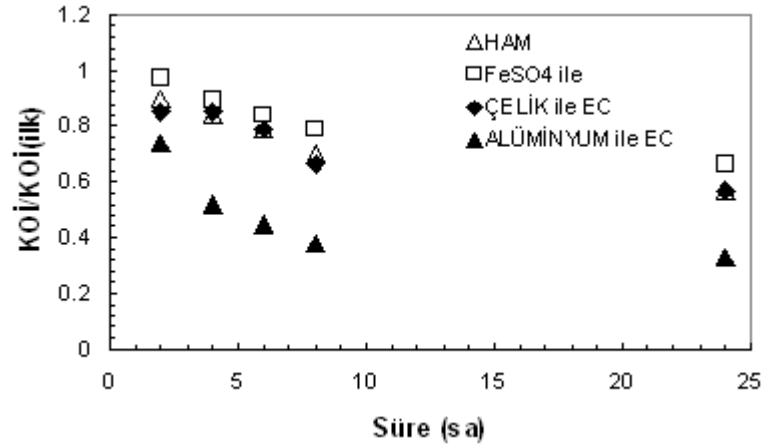
Alum ve FeCl_3 koagülasyonu ile rengin giderilemediği, KOİ gideriminin de % 63-66 civarında sınırlı kaldığı buna karşın FeSO_4 koagülasyonu ile oldukça iyi bir renk giderimi sağlandığı, KOİ gideriminin ise % 57'de sınırlı kaldığı söylenebilmektedir.

Oluşan çamur miktarları incelendiğinde fazla miktarda çamur oluşumu elektrokimyasal arıtımın bir dezavantajı gibi görülmektedir. Fenton oksidasyonu ve koagülasyonda ise hem birbirine yakın hem de elektrokimyasal arıtıma göre daha az miktarda çamur oluştuğu söylenebilmektedir.

AOX oluşumları karşılaştırıldığında yöntem seçimi açısından belirleyici olmadığı saptanmıştır. Ham ve arıtılmış numunelerde AOX konsantrasyonunun aynı mertebelerde kaldığı görülmektedir. AOX ölçümleri ilgili detaylı bilgi EK J'de verilmiştir.

4.5. Toksisite Deneyleri

Renk ve organik madde giderimleri açısından uygulanabilir görünen 1000 mg/L FeSO_4 ile koagülasyon ve bu çalışma kapsamında belirlenen optimum koşullarda çelik ve alüminyum elektrotlar ile yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarına tabi tutulmuş numunelerin ve ön arıtmadan geçirilmemiş numunenin sentetik olarak hazırlanmış evsel atıksu ile karıştırılması ile ISO 8192 (1986) metoduna göre yürütülen toksisite deney sonuçları Şekil 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.33 : Toksisite Deney Sonuçları

Şekil 4.33'den görüldüğü üzere organik madde giderimi FeSO_4 koagülasyonuna tabi tutulmuş atıksu ile beslenen sistemde diğer arıtılabilirlik deneylerinden daha yavaş cereyan etmiştir. Bu durum koagülasyon sırasında bazı biyolojik olarak ayrıştırılabilir bileşenlerin floklar üzerine adsorpsiyonu ile açıklanabilmektedir. Ham numune ile çelik elektrotlar ile arıtılmış numune birbirine oldukça yakın bir değişim göstermiş, alüminyum elektrotlar ile arıtılmış numune ise biyolojik parçalanabilirlik açısından en yüksek iyileşmeyi göstermiştir. Bu sonuç alüminyum elektrotların biyolojik parçalanabilirlikte etkin bir iyileşme gösterdiğini tespit eden Alinsafi ve arkadaşlarının (2005) çalışması ile de uyum içindedir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisi boyama işlemlerinde kullanılan bir reaktif boya banyosunun çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal arıtımı sonucu başlangıç pH'sı, akım yoğunluğu, elektrolit ve elektrot malzemesi tipi ve süre gibi işletme parametreleri ile boya banyo bileşenlerinin proses verimi üzerinde etkisinin belirlenmesi, prosesin uygulama esaslarının tanımlanması ve elde edilen sonuçların paralel olarak yürütülen koagülasyon-flokülasyon ve Fenton oksidasyonu deney sonuçları ile karşılaştırılarak en uygun arıtma düzeninin önerilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Başlangıç pH'sının renk ve organik madde giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 22 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde pH 1.5-11 aralığında yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarında 60 dakika reaksiyon süresi sonunda % 90'ın üzerinde KOİ giderimi pH 5 ve 3'de elde edilmiştir. Ayrıca uygulanan tüm akım yoğunluğu ve başlangıç pH'sı değerlerinde reaksiyonun ilk 5 dakikası sonunda % 100 renk giderimi sağlanmıştır.

22-87 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında ve (optimum pH'da) pH 5'de çelik elektrotlar kullanılarak yürütülen denemelerde reaksiyonun ilk 25 dakikalık zaman diliminde % 80'in üzerinde KOİ giderimi elde edilmiş, sürenin 90 dakikaya uzatılması ile KOİ gideriminde belirgin bir iyileşme gerçekleşmemiştir. Bu denemelerde de reaksiyonun ilk 5 dakikasında rengin tamamı giderilmiştir.

22 mA/cm² akım yoğunluğunda optimum başlangıç pH'sının belirlenmesi amacıyla alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamasında tüm pH'larda sürenin artmasıyla KOİ giderim verimi de belirgin bir iyileşme saptanmıştır. pH 3'de reaksiyonun ilk 5 dakikası sonunda % 80 KOİ ve renk giderimi elde edilmiş, pH 5'de ise 90 dakika sonunda % 86'lık bir KOİ giderimi sağlanmıştır. Renk giderimi ise reaksiyonun ilk 10 dakikası sonunda % 50'ye ulaşmış, sürenin 90 dakikaya uzatılması ile % 90'ın üzerine çıkmıştır. Deneysel çalışmada pH 5'de

yürütülen denemelerde ilk 10 dakikalık zaman diliminde pH 3'e nazaran daha yavaş fakat diğer başlangıç pH'larında yürütülen deneylere nazaran oldukça hızlı bir renk giderimi sağlanmıştır.

Alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla (optimum pH'da) pH 5'de ve 22-87 mA/cm² aralığındaki akım yoğunluk değerlerinde yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarında akım yoğunluğunun artmasıyla KOİ gideriminde belirgin bir iyileşme elde edilememiştir. Çalışılan tüm akım yoğunluğu değerlerinde 90 dakika reaksiyon süresi sonunda % 80 civarı KOİ giderimleri elde edilirken, % 99 civarı da renk giderimleri elde edilmiştir. Bu verilerden hareket ile akım yoğunluğunun KOİ ve renk gideriminde belirgin bir etkiye sebep olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çelik ve alüminyum elektrotlarla yürütülen deneme sonuçları oluşan çamur miktarları açısından karşılaştırıldığında alüminyum elektrotların kullanılması durumunda daha fazla miktarda çamur oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca her iki elektrot malzemesinin kullanılması durumunda artan akım yoğunluğu ile oluşan çamur miktarı da artış göstermiştir.

Elektrokoagülasyon uygulamalarından elde edilen verilerin değerlendirmesi ışığında hem alüminyum hem de çelik elektrotlar için optimum reaksiyon koşulları 22 mA/cm², pH 5 ve 20 dakika olarak belirlenmiştir.

Boya banyo bileşenlerinin elektrokimyasal arıtma uygulamasında organik madde ve renk giderim verimleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla çelik elektrotların kullanılması durumunda yürütülen deneme sonuçlarına göre NaCl konsantrasyonu 40000 mg/L'den (Kompozisyon 2) 3000 mg/L'ye (Kompozisyon 1) düşürüldüğünde 30 dakika reaksiyon süresi sonunda KOİ gideriminde % 36'lık bir düşüş meydana gelmiş, renk giderimi ise her iki durumda da % 100 olarak elde edilmiştir. Çalışılan NaCl konsantrasyonlarında renk gideriminin NaCl konsantrasyonundan önemli derecede etkilenmediği buna karşın organik madde giderme verimi üzerinde önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Alüminyum elektrotlar durumunda KOİ giderimi yine düşük NaCl konsantrasyonunda yüksek NaCl konsantrasyonuna göre daha az ve yavaş bir şekilde meydana gelmiş, NaCl konsantrasyonunun 40000 mg/L'den 3000 mg/L'ye indirilmesi ile KOİ giderme veriminde % 33'lük bir düşüş

meydana gelmiştir. Artan tuz konsantrasyonu ile renk gideriminde belirgin bir iyileşme elde edilememiştir.

Elektrolit tipinin organik madde ve renk giderim verimi üzerine etkisini belirlemek üzere çelik ve alüminyum elektrotlar ile 22 mA/cm^2 akım yoğunluğunda pH 5 ve 11’de NaCl yerine Na_2SO_4 kullanılarak bir seri deney yürütülmüştür. Alüminyum elektrotların kullanılması durumunda incelenen her iki pH’da da yeterli akıma ulaşılammıştır. Çelik elektrotların kullanılması durumunda ise gerek KOİ gerekse renk giderimi % 10 ile sınırlı kalmıştır. Elde edilen verilerden hareket ile banyo reçetesinde Na_2SO_4 kullanılması durumunun elektrokimyasal arıtma uygulamasını verimsiz kıldığı sonucuna varılmıştır.

Çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarında sodyum karbonat kullanımının, iyon tutucunun boyarmadde karışımı ile birlikte kullanımının renk ve KOİ giderimini önemli ölçüde etkilemediği saptanmıştır.

Çelik elektrotlarla yürütülen ortamda iyon tutucu ve Na_2CO_3 ’ün birlikte bulunması durumunda organik madde giderme veriminde belirgin bir azalmanın söz konusu olduğu görülmüştür. KOİ giderim hızındaki bu yavaşlama renk gideriminde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda ise her iki durumda da birbirine oldukça yakın % 14-22 arasında organik madde ve renk giderimleri elde edilmiştir.

Koagülasyon-flokülasyon deney sonuçlarına göre her üç koagülanın kullanılması durumunda da % 60-66 arası KOİ giderimleri elde edilmekle birlikte en yüksek KOİ giderme verimi (% 66) koagülan olarak FeCl_3 kullanılması durumunda sağlanmıştır. Koagülan olarak FeCl_3 ve alum kullanıldığında % 20-30 arasında değişen oldukça sınırlı renk giderme verimlerine ulaşılmış, en yüksek renk giderme verimleri ise 1000 mg/L dozunda FeSO_4 kullanılması durumunda gerçekleşmiştir.

Yürütülen Fenton uygulaması denemeleri sonuçlarına göre en yüksek KOİ giderim veriminin 60 dakika reaksiyon süresi sonunda 20 mM H_2O_2 dozu kullanılması durumunda % 77 olarak elde edildiği ve H_2O_2 dozunun artmasıyla ve reaksiyon süresinin uzatılması ile organik madde gideriminde belirgin bir iyileşme kaydedilemediği gözlenmiştir.

AOX ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde denenen yöntemlerin AOX oluşumu açısından fazla önem taşımadığı, oluşan AOX konsantrasyonunun ham atıksuyunki ile aynı mertebelerde kaldığı ve dolayısıyla da yöntem seçimi açısından problem yaratmadığı söylenebilmektedir.

Uygulanan yöntemler oluşan çamur miktarları açısından değerlendirildiğinde en fazla çamurun elektrokimyasal arıtma sonunda oluştuğu görülmüştür. KOİ ve renk giderim verimini iyileştirmek adına reaksiyon süresinin 60-90 dakikaya uzatılması durumunda ise diğer yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, Fenton oksidasyonu) ile kıyaslanamayacak kadar çok çamur oluşumuna neden olmuştur.

Biyolojik arıtma deney sonuçlarına göre en yavaş biyolojik parçalanabilirlik FeSO_4 koagülasyonu ile ön arıtılmış numunede elde edilirken en hızlı biyolojik parçalanabilirlik ise alüminyum elektrot ile elektrokimyasal arıtmaya tabi tutulmuş numunede elde edilmiştir.

Sonuç olarak; amaç renk giderimi ise acil durumlarda FeSO_4 koagülasyonu, kimyasal maliyeti dikkate alınmazsa hem renk hem de etkin bir şekilde organik madde giderimi için Fenton oksidasyonu kullanılabilir. Fazla miktarda çamur oluşumuna rağmen gerek renk gerekse organik madde açısından çelik elektrot ile elektrokoagülasyonun oldukça etkin olduğu, alüminyum elektrodun ise oldukça yüksek organik madde giderimi sağlamasına rağmen deneysel çalışma çerçevesinde belirlenen optimum sürede renk giderimi açısından başarılı olmadığı söylenebilmektedir.

KAYNAKLAR

- Alaton, İ.**, 2006. Kişisel Görüşme.
- Alaton, İ. A. and Teksoy, S.**, Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes and Pigments*, 1-9, (Baskıda).
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M. N., Leclerc, J. P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. and Nejmeddine, A.**, 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 461-470.
- APHA**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th. ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- Arıcı, Y.**, 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ashraf, S. S., Rauf, M. A. and Alhadrami, S.**, 2006. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts, *Dyes and Pigments*, **69**, 74-78.
- Azzam, M. O., Tahboub, Y. and Al-Tarazi, M.**, 1999. Effect of counter electrode material on the anodic destruction of 4-Cl phenol solution, *Trans. IChemE B*, **77**, 219-226.
- Bayramoğlu, M., Kobya, M., Can, O. T. and Sözbir, M.**, 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Separation and Purification Technology*, **37**, 117-125.
- Beck, F., Kaiser, B. and Krohn, H.**, 2000. Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry, *Electrochim. Acta*, **45**, 4691-4695.
- Bejankiwar, R. S., Lokesh, K. S., Gowda, T. P. H. and ASCE M.**, Electrochemical pretreatment of wastewater from color photograph processing unit, Technical Notes.

- Bejankiwar, R.S.**, 2005. Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater : feasibility study, *Water Research*, (Baskıda).
- Başıbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T.**, 1998. Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, *1. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 82-86.
- Can, O. T., Kobya, M., Demirbaş, E. and Bayramoğlu, M.**, 2005. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere*, (Baskıda).
- Chen, G.**, 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, 11 – 41.
- Chen, X., Chen, G. and Yue, L. P.**, 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, **19**, 65–76.
- CIBA-GEIGY**, Reactive Dyes Basic Principles, CibacronC Documentation, 3-7, 28 - 41.
- Comninellis, C. and Plattner, E.**, 1988. Electrochemical wastewater treatment, *Chimia*, **42** (7-8), 250-252.
- Comninellis, Ch.**, 1992. Electrochemical treatment of wastewater containing phenol, *Trans. IChemE*, **B 70**, 219-224.
- Copper, P.**, 1995. Colour in Dyehouse Effluent, Technical Executive, Courtaulds Textiles, Nottingham.
- Correa–Lozano, B., Comninellis, Ch. and Debattisti, A.**, Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes, *J. App. Electrochem.*, **28(8)**, 970-974.
- Cossu, R., Polcaro, A. M., Lavagnolo, M.C., Mascia, M., Palmas, S. and Renoldi, F.**, 1998. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3570-3573.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H. A. and Kasiri, M. B.**, 2004. Decolorization of Dye Solution Containing Acid Red 14 by Electrocoagulation with a Comparative Investigation of Different Electrode Connections, *Journal of Hazardous Materials*, **B 112**, 55-62.
- Deutsche Normen**, 1980. Summarische Wirkungs-und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/L (H41). DIN 38 409 H 41-2, Dezember.

- Farmer, J. C. and Wang, F. T.,** 1992. Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol by cobalt (III) and iron (III), *ICHEME Symp. Ser.*, **127**, 203-214.
- Fernandes, A., Morao, A., Magrinho, M., Lopes, A. and Gonçalves, I.,** 2004. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7, *Dyes and Pigments*, **61**, 287–296.
- Ge, J., Qu, J., Lei, P. and Liu, H.,** 2004. New bipolar electrocoagulation – electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, *Separation and Purification Technology*, **36**, 33–39.
- Germirli, F., Orhon, D. ve Tünay, O.,** 1990. Tekstil endüstrisinde atıksu özelliklerini etkileyen faktörler: Örnek tesislerde uygulama, 2. *Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, İ.T.Ü. İstanbul, Eylül, 95 – 108.
- Golder, A. K., Hridaya, N., Samanta, A.N. and Ray, S.,** 2005. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, (Baskıda).
- Göknil, H., Toröz, İ., ve Çimşit, Y.,** 1984. Tekstil endüstrisi atıksularında kontrol ve kısıtlama esasları projesi, *T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü*, Aralık.
- Grimm, F., Bessabarov, D., Maier, W., Storck, S. and Sanderson, R. D.,** 1998. Sol-gel film-preparation of novel electrodes for the electrocatalytic oxidatino of organic pollutants in water, *Desalination*, **115**, 295-302.
- Gürses, A., Yalçın, M. and Doğar, C.,** 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Management*, **22**, 491–499.
- İnan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H. and Karpuzcu, M.,** 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Separation and Purification Technology*, **36**, 23–31.
- Kang, S. F., Liao, C. H. and Chen, M. C.,** 2002. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, **46**, 923-928.
- Kaur, K., Churchley, J. and Kandhola, N.,** Electrochemical oxidation of landfill leachate with a low current density system, UK.
- Kim, T. H., Park, C., Shin, E. B. and Kim, S.,** 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, *Desalination*, **150**, 165 – 175.

- Kobyas, M., Can, O. T. and Bayramoğlu, M.,** 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **100**, 163–178.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Can, O. T. and Bayramoğlu, M.,** 2005. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, (Baskıda).
- Kotz, R., Stucki, S. and Carcer, B.,** 1991. Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part I. Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 14-20.
- Laridi, R., Drogui, P., Benmoussa, H. ve Blais, J. F.,** Removal of refractory organic compounds in liquid swine manure provided from a bio-filtration process using electrochemical treatment, Canada.
- Li, X., Cui, Y., Feng, Y., Xie, Z. and Gu, J.,** Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Research*, **39**, 1972–1981.
- Liu, R., Chiu, H.M., Shiao, C.S., Yeh, R.Y.L. and Hung, Y.T.,** 2005. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, 1-6, (Baskıda).
- Llerena, C., Ho, J. C. K. and Piron, D. L.,** 1996. Effect of pH on electroflotation of sphalerite, *Chem. Eng. Commun.*, **155**, 217-228.
- Lucas, M. and Peres, J. A.,** 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton oxidation, *Dyes and Pigments*, **71**, 235-241.
- Manisankar, P., Rani, C. and Viswanathan, S.,** 2004. Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent, (Baskıda).
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D. L.,** 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B114**, 199 – 210.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. and Cocke, D. L.,** 2001. Electrocoagulation (EC)-science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 29-41.
- Murugananthan, M., Raju, G. B. and Prabhakar, S.,** 2004. Separation of pollutants from tannery effluents by electro – flotation, *Separation and Purification Technology*, **40**, 69 – 75.

- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. and Grandi, F. Z.,** 1996. Electrochemical treatment of textile wastewater, *Water Science and Technology*, **34(11)**, 17-24.
- Ölmez, T.,** 1999. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özcan, Y. ve Ulusoy, E.,** 1984. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, İ.T.Ü. Mühendislik Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Özgürses, M. T.,** 2003. Elektrokoagülasyon ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Pelegri, R., Peralta-Zamora, P., De Andrade, A. R., Reyes, J. and Duran, N.,** 1999. Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 83-90.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X. and Peral, J.,** 2002. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, **36**, 2703-2710.
- Polcaro, A. M., Palmas, S., Renoldi, F. and Mascia, M.,** On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 147-151.
- Rajeshwar, K. and Ibanez, J. G.,** 1997. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press, San Diego.
- Rajkumar, D. and Kim, J. G.,** 2006. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials*, (Baskıda).
- Rajkumar, D., Song, B. J. and Kim, J. G.,** 2006. Electrochemical degradation of reactive blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds, *Dyes and Pigments*, **71**, 244-250.
- Socha, A., Chrzescijanska, E. and Kusmierek, E.,** 2005. Electrochemical and photoelectrochemical treatment of 1-aminonaphthalene-3,6-disulphonic acid, *Dyes and Pigments*, **67**, 71 – 75.
- Sözen, S.,** 1991. Tekstil endüstrisinde kirlenme kontrolü, *Su Kalitesi Kontrolü Dergisi*, İ.T.Ü. İstanbul, **3**, 133–144.

- Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği**, 1998. Resmi Gazete, Sayı: 19919, 4 Eylül.
- Torres, R. A., Sarria, V., Torres, W., Peringer, P. and Pulgarin, C.**, 2003. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone : toward an electrochemical-biological coupling, *Water Research*, **37**, 3118 – 3124.
- Tünay O. ve Kabdaşlı, I.**, 1996. Fiziksel Kimya, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. and Eremektar, G.**, 1996. Color removal from textile wastewater, *Water Science and Technology*, **34**, 9- 16.
- Uygun, R.**, 2003. Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Vaghela, S., Jethva, A. D., Mehta, B. B., Dave, S. P., Adimurthy, S. and Ramachandraiah, G.**, 2005. Laboratory studies of electrochemical treatment of industrial azo dye effluent, *Environmental Science and Technology*, **39**, 2848 – 2855.
- Vigo, T. L.**, 1994. Textile Processing and Properties, Preparation, Dyeing, Finishing and Performance, Elsevier Science B.V., Copyright & Permissions Department, The Netherlands.
- Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S. and Gjessing, E. T.**, 1984. Electrocoagulation of potable water, *Water Research*, **18**, 1355-1360.
- Xu, X.R., Li, H. B., Wang, W. H. and Gu, J. D.**, 2004. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process, *Chemosphere*, **57**, 595-600.

EKLER

EK A

EK. A1. Numune 1 ile 5A (22 mA/cm²) ve pH 1.5’da Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	1.50	311	-	0.542	0.709	0.83	-	-	-	
2	1.58	238	24	0.298	0.08	0.032	45	89	96	
5	1.56	228	27	0.273	0.062	0.0238	50	91	97	
10	1.56	Y	-	-	-	-	-	-	-	
15	1.59	Y	-	-	-	-	-	-	-	
20	1.65	Y	-	-	-	-	-	-	-	
25	1.68	Y	-	-	-	-	-	-	-	
30	1.71	Y	-	-	-	-	-	-	-	
40	1.88	Y	-	-	-	-	-	-	-	
50	2.15	Y	-	-	-	-	-	-	-	
60	4.12	Y	-	-	-	-	-	-	-	
90	5.37	Y	-	-	-	-	-	-	-	4411

EK.A2. Numune 1 ile 5A ve pH 3’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	3.01	311	-	0.542	0.709	0.83				
2	3.07	Y	-	-	-	-	-	-	-	
5	4.61	Y	-	-	-	-	-	-	-	
10	6.17	Y	-	-	-	-	-	-	-	
15	7.29	Y	-	-	-	-	-	-	-	
20	6.82	80	74	0.0174	0.0051	0.00205	97	99	100	
25	9.17	71	77	0.018	0.006	0.004	97	99	100	
30	9.03	60	81	0.018	0.008	0.002	97	99	100	
40	9.09	50	84	0.018	0.01	0.004	97	99	100	
50	10.93	48	84	0.013	0.005	0.002	98	99	100	
60	12.38	30	90	0.010	0.005	0.001	98	99	100	5215

EK. A3. Numune 1 ile 5A ve pH 5’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.04	311	-	0.542	0.709	0.83	-	-	-	
2	6.24	Y	-	-	-	-	-	-	-	
5	9.3	Y	-	-	-	-	-	-	-	
10	11.16	109	65	0.152	0.035	0.017	72	95	98	
15	11.63	78	75	0.06	0.014	0.004	89	98	100	
20	11.94	70	78	0.022	0.014	0.004	96	98	100	2183
25	12.08	65	79	0.022	0.013	0.003	96	98	100	
30	12.14	51	84	0.021	0.013	0.003	96	98	100	
40	11.77	37	88	0.021	0.012	0.003	96	98	100	
50	12.2	31	90	0.021	0.012	0.002	96	98	100	
60	12.67	22	93	0.018	0.01	0.001	97	99	100	5050

EK. A4. Numune 2 ile 5A ve pH 7’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	7.01	292	-	0.512	0.627	0.755	-	-	-	
5	7.34	254	8	0.111	0.0085	0.0021	78	99	100	
10	7.50	193	30	-	-	-	-	-	-	
15	7.54	170	38	-	-	-	-	-	-	
20	7.62	142	49	-	-	-	-	-	-	
25	7.79	114	59	-	-	-	-	-	-	
30	7.95	119	59	-	-	-	-	-	-	3047

EK. A5. Numune 1 ile 5A ve pH 9’da Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436	525	620	436	525	620	

				nm	nm	nm	nm	nm	nm	
0	9.0 1	311	-	0.542	0.709	0.83	-	-	-	
2	8.9 9	311	0	0.192	0.0444	0.0222	65	94	97	
5	9.0 5	294	6	0.185	0.0324	0.0116	66	95	99	
10	9.1 5	Y	-	-	-	-	-	-	-	
15	9.2 6	Y	-	-	-	-	-	-	-	
20	9.3 6	Y	-	-	-	-	-	-	-	
25	9.4 5	Y	-	-	-	-	-	-	-	
30	9.5 0	111	65	-	-	-	-	-	-	2928

EK. A6. Numune 1 ile 5A ve pH 11’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.2 1	311	-	0.542	0.709	0.83	-	-	-	
1	11.1 8	Y	-	-	-	-	-	-	-	
3	11.1 8	296	5	0.225	0.068	0.046	59	90	95	
5	11.1 9	283	9	0.149	0.05	0.027	73	93	97	
10	11.2 8	269	14	0.135	0.042	0.022	75	94	97	
15	11.5 0	245	21	0.114	0.020	0.012	80	97	99	
20	11.6 9	Y	-	-	-	-	-	-	-	
25	11.9 6	Y	-	-	-	-	-	-	-	
30	12.0 2	143	54	-	-	-	-	-	-	2160

EK B

EK. B1. Numune 3 ile 7.5A (33 mA/cm²) ve pH 5’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.01	309	-	0.527	0.697	0.804	-	-	-	
2	5.73	269	13	0.13	0.013	0.004	75	98	100	
5	6.62	213	31	-	-	-	-	-	-	
10	7.78	161	48	-	-	-	-	-	-	
15	10.50	83	73	-	-	-	-	-	-	
20	11.20	57	82	-	-	-	-	-	-	
25	11.23	48	84	0.02	0.007	0.003	96	99	100	
30	10.20	40	87	0.007	0.003	0.001	99	100	100	
40	11.83	38	87	0.005	0.001	0.001	99	100	100	
50	12.09	36	88	0.005	0.001	0.001	99	100	100	
60	12.48	31	90	0.005	0.001	0.001	99	100	100	
90	13.17	26	92	0.004	0.001	0.001	99	100	100	12411

EK. B2. Numune 1 ile 10A (43 mA/cm²) ve pH 5’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.01	311	-	0.542	0.709	0.83	-	-	-	
2	6.37	Y	-	-	-	-	-	-	-	
5	9.71	Y	-	-	-	-	-	-	-	
10	11.24	80	74	0.112	0.037	0.027	79	95	97	
15	11.00	53	83	0.037	0.01	0.0041	93	99	100	
20	11.40	55	83	0.0184	0.0092	0.0031	97	99	100	
25	11.56	51	84	0.0143	0.0061	0.00226	97	99	100	
30	11.57	45	86	0.0143	0.0082	0.00204	97	99	100	
40	11.60	36	88	0.0143	0.0082	0.0017	97	99	100	
50	11.97	36	88	0.0082	0.0031	0.0015	99	100	100	
60	12.28	35	89	0.0041	0.0021	0.0013	99	100	100	
90	12.88	34	89	0.0032	0.0011	0.0010	99	100	100	16880

EK. B3. Numune 1 ile 15A (65 mA/cm²) ve pH 5’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.01	311	-	0.542	0.709	0.83	-	-	-	
2	5.68	240	23	0.261	0.051	0.0184	52	93	98	
5	7.04	131	58	0.150	0.05	0.0173	72	93	98	
10	11.90	129	59	0.073	0.0306	0.0122	87	96	99	
15	12.12	80	74	0.0122	0.0041	0.00102	98	99	100	
20	12.05	61	80	0.0071	0.00306	0.00408	99	100	100	
25	11.88	47	85	0.0082	0.00300	0.00408	99	100	100	
30	12.26	45	86	0.0051	0.00306	0.00350	99	100	100	
40	12.88	42	87	0.0051	0.00306	0.00102	99	100	100	
50	13.25	38	88	0.0051	0.00102	0	99	100	100	
60	13.41	34	89	0.0082	0.00306	0.00306	99	100	100	
90	13.50	30	90	0.0075	0.00300	0	99	100	100	18190

EK. B4. Numune 1 ile 20A (87 mA/cm²) ve pH 5’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.01	311	-	0.542	0.709	0.83	-	-	-	
2	7.07	Y	-	-	-	-	-	-	-	
5	11.31	Y	-	-	-	-	-	-	-	
10	12.07	Y	-	-	-	-	-	-	-	
15	11.66	67	78	0.225	0.0061	0	59	99	100	
20	12.19	55	82	0.0133	0.0051	0	98	99	100	
25	12.50	54	83	0.0112	0.0066	0.00204	98	99	100	
30	12.73	52	83	0.0072	0.0092	0.00200	99	99	100	

40	13.18	50	84	0.0051	0.0082	0.00201	99	99	100	
50	13.26	49	84	0.0056	0.0102	0.00100	99	99	100	
60	13.48	49	84	-	-	-	-	-	-	
90	13.02	50	84	0.0061	0.00204	0.00100	99	100	100	28513

EK. B5. Çelik Elektrotlar ile Yürütülen Deneylerde Çamur Hacim İndeksi (SVI)
Sonuçları

Koşullar	Süre (dk)	AKM (g/L)	SVI (mL/g)
pH 1.5, 5A	90	4.411	216
pH 3, 5A	60	5.215	90
pH 5, 5A	60	5.05	181
pH 7, 5A	30	3.047	92
pH 9, 5A	30	2.928	106
pH 11, 5A	30	2.16	122
pH 5, 7.5A	90	12.411	79
pH 5, 10A	90	16.88	59
pH 5, 15A	90	18.19	55
pH 5, 20A	90	28.513	35

EK C

EK. C1. Numune 4 ile 5A ve pH 3’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	3.0 2	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	
2	4.7 2	144	52	0.154	0.135	0.149	72	79	82	
5	4.9 9	60	80	0.143	0.157	0.142	74	80	83	
10	5.3 7	55	82	0.138	0.149	0.131	75	82	84	
15	5.8 8	46	85	0.135	0.084	0.129	75	82	85	
20	6.6 3	45	85	0.128	0.13	0.128	77	82	85	
25	7.5 3	42	86	0.127	0.128	0.129	77	83	85	
30	8.0 7	42	86	0.128	0.121	0.129	77	84	85	
40	8.7 4	39	87	0.121	0.084	0.091	78	89	89	
50	8.9 4	38	87	0.127	0.052	0.045	77	93	95	
60	9.1 3	36	88	0.126	0.050	0.044	77	93	95	
90	9.4 3	33	89	0.127	0.048	0.040	77	94	95	10683

EK. C2. Numune 4 ile 5A ve pH 5’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.0 5	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	
2	5.8 0	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	6.0 8	147	51	0.424	0.551	0.652	22	26	23	
10	6.5 3	72	76	0.293	0.334	0.405	46	55	52	
15	8.4 4	71	76	0.25	0.271	0.332	54	63	61	
20	9.0 3	56	81	0.221	0.217	0.267	60	71	68	1606
25	9.0 4	53	82	0.219	0.215	0.258	60	71	69	
30	9.2 4	50	83	0.208	0.199	0.244	62	73	71	
40	9.5 4	48	84	0.198	0.17	0.215	64	77	75	

50	9.6 7	47	84	0.169	0.129	0.167	69	83	80	
60	9.7 8	43	86	0.165	0.112	0.12	70	85	86	
90	9.8 9	41	86	0.164	0.111	0.061	70	85	93	15960

EK. C3. Numune 4 ile 5A ve pH 7’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	7.0 6	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	
2	7.2 9	250	17	0.491	0.624	0.742	10	16	12	
5	7.5 0	224	25	0.494	0.575	0.695	10	22	18	
10	7.7 3	200	34	0.404	0.46	0.568	26	38	33	
15	8.0 6	135	55	0.394	0.407	0.522	28	45	38	
20	8.3 1	131	56	0.386	0.400	0.520	29	46	38	
25	8.6 1	120	60	0.376	0.396	0.515	31	46	39	
30	8.7 5	102	66	0.368	0.390	0.508	33	47	40	
40	9.0 6	96	68	0.357	0.382	0.496	35	48	41	
50	9.3 0	93	69	0.356	0.380	0.481	35	49	43	
60	9.5 0	92	69	0.355	0.380	0.46	35	49	45	
90	9.7 6	92	69	0.353	0.378	0.425	35	49	50	14327

EK. C4. Numune 4 ile 5A ve pH 9’da Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	9.0 1	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	

2	9.0 2	299	0	0.504	0.658	0.776	8	11	8	
5	9.0 4	274	9	0.483	0.612	0.739	12	17	12	
10	9.0 5	243	19	0.459	0.557	0.692	16	25	18	
15	9.1 3	167	45	0.451	0.52	0.662	17	30	21	
20	9.1 7	155	48	0.444	0.526	0.667	19	29	21	
25	9.2 2	144	52	0.444	0.523	0.662	19	29	21	
30	9.3 1	135	55	0.440	0.516	0.667	19	30	21	
40	9.4 1	133	56	0.438	0.490	0.666	20	34	21	
50	9.5 9	137	54	0.434	0.440	0.52	21	41	38	
60	9.6 7	123	59	0.389	0.312	0.314	29	58	63	
90	9.9 7	113	62	0.354	0.128	0.081	35	83	90	
										10641

EK. C5. Numune 4 ile 5A ve pH 11’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.2 7	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	
2	11.3 0	299	0	0.527	0.697	0.809	4	6	4	
5	11.2 2	293	2	0.503	0.651	0.768	8	12	9	
10	11.0 2	275	8	0.49	0.599	0.731	10	19	13	
15	10.8 2	266	11	0.481	0.586	0.719	12	21	15	
20	10.7 0	260	13	0.476	0.575	0.717	13	22	15	
25	10.6 4	250	17	0.478	0.579	0.72	13	22	15	
30	11.6 1	215	28	0.470	0.576	0.7	14	22	17	
40	10.6 5	197	34	0.461	0.519	0.652	16	30	23	
50	10.7 2	170	43	0.44	0.434	0.56	19	41	34	
60	10.7 9	156	48	0.427	0.27	0.331	22	64	61	
90	10.9 4	103	66	0.420	0.256	0.192	23	65	77	7022

EK D

EK. D1. Numune 4 ile 7.5A ve pH 5’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.0 0	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	
2	5.2 7	174	42	0.429	0.55	0.662	21	26	21	
5	5.6 5	78	74	0.318	0.353	0.425	42	52	50	
10	6.4 0	65	78	0.235	0.246	0.28	57	67	67	
15	7.4 0	65	78	0.192	0.178	0.17	65	76	80	
20	8.2 8	59	80	0.16	0.091	0.055	71	88	94	3221
25	8.8 3	59	80	0.157	0.067	0.026	71	91	97	
30	9.0 6	59	80	0.135	0.051	0.0144	75	93	98	
40	9.3 7	59	80	0.119	0.038	0.0124	78	95	99	
50	9.4 2	60	80	0.110	0.030	0.0122	80	96	99	
60	9.5 4	54	82	0.109	0.028	0.0120	80	96	99	

90	9.6 1	55	81	0.107	0.025	0.0118	80	97	99	17949
----	----------	----	----	-------	-------	--------	----	----	----	-------

EK. D2. Numune 4 ile 10A ve pH 5’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.0 1	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	
2	5.6 2	178	41	0.459	0.579	0.711	16	22	16	
5	5.8 1	100	67	0.378	0.453	0.56	31	39	34	
10	6.2 9	94	69	0.349	0.394	0.482	36	47	43	
15	7.1 2	73	76	0.298	0.347	0.424	45	53	50	
20	8.1 9	71	76	0.276	0.3	0.345	49	59	59	
25	8.6 0	69	77	0.259	0.216	0.224	53	71	73	
30	8.8 1	63	79	0.233	0.106	0.075	57	86	91	
40	9.3 1	62	79	0.205	0.069	0.0286	63	91	97	
50	9.4 8	61	80	0.17	0.055	0.0204	69	93	98	
60	9.6 5	59	80	0.162	0.052	0.0200	70	93	98	
90	9.0 1	59	80	0.091	0.049	0.0189	83	93	98	18535

EK. D3. Numune 4 ile 15A ve pH 5’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.0 1	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	
2	5.8 0	181	40	0.461	0.57	0.698	16	23	17	
5	6.1 9	114	62	0.434	0.496	0.596	21	33	29	
10	7.1 6	82	73	0.35	0.401	0.493	36	46	41	
15	8.2 2	71	76	0.208	0.141	0.118	62	81	86	

20	8.7 5	67	78	0.201	0.091	0.047	63	89	94	
25	9.0 8	63	79	0.167	0.055	0.0215	69	93	97	
30	8.9 6	61	80	0.124	0.044	0.0133	77	94	98	
40	9.1 9	61	80	0.1	0.044	0.0133	82	94	98	
50	9.4 5	61	80	0.092	0.043	0.0133	83	94	98	
60	9.6 4	60	80	0.072	0.042	0.0131	87	94	98	
90	8.8 5	59	80	0.061	0.041	0.0130	89	95	98	28455

EK. D4. Numune 4 ile 20A ve pH 5’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.0 2	300	-	0.546	0.74	0.842	-	-	-	
2	5.6 5	137	54	0.43	0.528	0.649	21	29	23	
5	6.1 3	110	63	0.344	0.398	0.494	37	46	41	
10	6.8 4	65	78	0.269	0.284	0.351	51	62	58	
15	8.4 3	65	78	0.231	0.103	0.067	58	86	92	
20	8.2 7	62	79	0.171	0.065	0.0306	69	91	96	
25	8.9 0	60	80	0.171	0.06	0.0214	69	92	98	
30	8.9 1	58	81	0.105	0.042	0.0112	81	94	99	
40	9.2 2	56	81	0.078	0.042	0.0108	86	94	99	
50	9.2 3	56	82	0.048	0.0419	0.0092	91	94	99	
60	8.8 1	54	82	0.0357	0.0398	0.0102	94	95	99	
90	9.0 3	54	82	0.0349	0.0204	0.0102	94	97	99	35595

EK E

EK. E1. Numune 5 ile 5A ve pH 11’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları (Sodyum Sülfatlı Tam Reçete)

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.60	336	-	0.557	0.74	0.908	-	-	-	
2	11.54	333	1	0.54	0.712	0.874	3	4	4	
5	11.53	329	2	0.534	0.705	0.868	4	5	4	
10	11.50	329	2	0.533	0.684	0.85	4	8	6	
15	11.49	321	5	0.531	0.665	0.834	5	10	8	
20	11.48	311	7	0.527	0.646	0.832	5	13	8	
30	11.48	306	9	0.527	0.627	0.819	5	15	10	114

EK. E2. Numune 6 ile 5A ve pH 5’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları (Sodyum Sülfatlı Tam Reçete)

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	5.03	327	-	0.545	0.717	0.921	-	-	-	
2	5.43	321	2	0.529	0.654	0.853	3	9	7	
5	5.59	313	4	0.529	0.631	0.832	3	12	10	
10	5.79	303	7	0.521	0.55	0.778	4	23	16	
15	5.95	298	9	-	-	-	-	-	-	
20	6.08	294	10	-	-	-	-	-	-	
30	6.23	289	12	-	-	-	-	-	-	226

EK F

EK. F1. Kompozisyon Ç1 ile 5A ve pH 11’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.53	145	-	0.597	0.774	1.074	-	-	-	
2	11.43	138	5	0.341	0.122	0.123	43	84	89	
5	11.37	137	6	0.192	0.051	0.003	68	93	100	
10	11.35	126	13	0.096	0.024	0.001	84	97	100	
15	11.31	114	21	0.076	0.014	0	87	98	100	
20	11.29	110	24	0.071	0.013	0	88	98	100	
30	11.56	106	27	0.07	0.01	0	88	99	100	244

EK. F2. Kompozisyon Ç2 ile 5A ve pH 11’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.53	106	-	0.591	0.761	0.972	-	-	-	
2	11.45	73	31	0.15	0.033	0.002	75	96	100	
5	11.49	73	31	0.123	0.024	0.002	79	97	100	
10	11.62	72	32	0.115	0.02	0.001	81	97	100	
15	11.84	65	39	0.106	0.018	0.001	82	98	100	
20	11.89	45	58	0.023	0.008	0	96	98	100	
30	12.27	39	63	0.009	0	0	98	100	100	2419

EK. F3. Kompozisyon Ç3 ile 5A ve pH 11’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.5	140	-	0.579	0.757	0.977	-	-	-	

	3									
2	11.5 2	135	4	0.519	0.609	0.794	10	20	19	
5	11.5 3	129	8	0.499	0.474	0.617	14	37	37	
10	11.5 5	126	10	0.476	0.363	0.45	18	52	54	
15	11.5 9	119	15	0.442	0.271	0.299	24	64	69	
20	11.5 9	113	19	0.395	0.187	0.181	32	75	81	
30	11.6 2	108	23	0.339	0.093	0.088	41	88	91	166

EK. F4. Kompozisyon Ç4 ile 5A ve pH 11’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.5 3	326	-	0.603	0.812	1.072	-	-	-	
2	11.4 5	309	5	0.421	0.155	0.177	30	81	83	
5	11.4 0	298	9	0.203	0.05	0.006	66	94	99	
10	11.3 6	293	10	0.174	0.044	0.006	71	95	99	
15	11.3 4	288	12	-	-	-	-	-	-	
20	11.4 9	270	17	-	-	-	-	-	-	
30	11.8 6	244	25	-	-	-	-	-	-	453

EK. F5. Kompozisyon Ç5 ile 5A ve pH 11’de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre	pH	KOİ	KOİ Giderimi	Renk	Renk Giderimi (%)	Çamur
------	----	-----	--------------	------	-------------------	-------

(dk)		(mg/L)	(%)	436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	(mg/L)
0	11.53	319	-	0.574	0.747	0.984	-	-	-	
2	11.53	315	1	0.54	0.665	0.879	6	11	11	
5	11.55	312	2	0.534	0.625	0.819	7	16	17	
10	11.59	301	6	0.534	0.58	0.759	7	22	23	
15	11.59	281	12	0.507	0.463	0.597	12	38	39	
20	11.73	281	12	0.463	0.357	0.446	19	52	55	
30	11.84	280	12	0.351	0.105	0.087	39	86	99	944

EK. F6. Kompozisyon Ç6 ile 5A ve pH 9'da Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)
0	9.01	311	-
2	8.99	311	-
5	9.05	294	6
10	9.15	Y	-
15	9.26	Y	-
20	9.36	Y	-
25	9.45	Y	-
30	9.50	111	65

EK. F7. Kompozisyon Ç6 ile 5A ve pH 11'de Çelik Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)
0	11.07	201	-
2	11.08	197	2

5	11.42	191	5
10	12.12	178	11
15	12.42	152	24
20	12.66	150	25
25	12.82	134	33
30	12.92	131	35

EK G

EK. G1. Kompozisyon A1 ile 5A ve pH 11’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.66	127	-	0.593	0.753	1.051	-	-	-	
2	11.25	126	1	0.587	0.742	1.017	1	2	3	
5	9.94	125	2	0.57	0.732	0.994	4	3	5	
10	9.88	123	3	0.563	0.727	0.986	5	4	6	
15	9.86	119	6	0.557	0.717	0.983	6	5	7	
20	9.84	113	11	0.543	0.696	0.957	8	8	9	
30	9.82	106	17	0.516	0.634	0.892	13	16	15	2054

EK. G2. Kompozisyon A2 ile 5A ve pH 11’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.66	104	-	0.573	0.716	0.908	-	-	-	
2	11.18	91	12	0.527	0.608	0.814	8	15	10	
5	9.73	80	23	0.476	0.494	0.695	17	31	24	
10	9.86	65	37	0.41	0.351	0.546	28	51	40	
15	9.80	54	48	0.361	0.258	0.454	37	64	50	
20	9.92	52	50	0.351	0.233	0.394	39	67	57	

30	9.98	51	50	0.351	0.226	0.385	39	68	58	2539
----	------	----	----	-------	-------	-------	----	----	----	------

EK. G3. Kompozisyon A3 ile 5A ve pH 11’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.66	136	-	0.591	0.78	0.98	-	-	-	
2	11.70	135	1	0.57	0.743	0.939	4	5	4	
5	11.70	134	2	0.564	0.733	0.929	5	6	5	
10	11.68	133	2	0.558	0.715	0.919	6	8	6	
15	11.57	128	6	0.544	0.671	0.875	8	14	11	
20	11.52	124	9	0.529	0.647	0.851	11	17	13	
30	11.27	120	12	0.502	0.584	0.784	15	25	20	74

EK. G4. Kompozisyon A4 ile 5A ve pH 11’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.66	330	-	0.589	0.785	1.062	-	-	-	
2	10.85	329	0	0.58	0.78	1.043	2	1	2	
5	9.84	327	1	0.575	0.769	1.039	2	2	2	
10	9.92	326	1	0.57	0.752	1.028	3	4	3	
15	9.95	306	7	0.569	0.745	1.013	3	5	5	
20	9.95	154	53	0.568	0.73	0.973	4	7	8	
30	9.91	134	59	0.542	0.682	0.914	8	13	14	2001

EK. G5. Kompozisyon A5 ile 5A ve pH 11’de Alüminyum Elektrot Kullanılarak
Yürütülen Deney Sonuçları

Süre (dk)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)			Çamur (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
0	11.6 6	330	-	0.584	0.782	0.987	-	-	-	
2	11.6 0	330	0	0.565	0.74	0.941	3	5	5	
5	11.5 7	330	0	0.562	0.735	0.941	4	6	5	
10	11.5 2	325	2	0.551	0.702	0.905	6	10	8	
15	11.4 7	315	5	0.541	0.662	0.875	7	15	11	
20	11.4 4	307	7	0.528	0.632	0.848	10	19	14	
30	11.2 4	284	14	0.502	0.556	0.772	14	29	22	63

EK H

EK. H1. Numune 7 ile Koagulan Olarak FeSO_4 'ün Kullanıldığı Koagülasyon-Flokülasyon Deney Sonuçları

Dozaj (mg/L)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)		
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm
500	8.97	201	37	0.465	0.314	0.27	15	58	70
750	9.03	157	51	0.433	0.153	0.082	20	80	91
1000	8.98	138	57	0.454	0.15	0.071	17	80	92
1250	8.87	149	53	0.419	0.144	0.073	23	81	92
1500	8.87	136	57	0.393	0.134	0.0617	28	82	93
2000	8.84	122	62	0.43	0.144	0.0616	21	81	93

EK. H2. Numune 8 ile Koagulan Olarak FeCl_3 'ün Kullanıldığı Koagülasyon-Flokülasyon Deney Sonuçları

				Renk			Renk Giderimi (%)		
Dozaj (mg/L)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm
350	7.12	210	30	0.592	0.552	0.585	8	20	28
750	6.34	175	42	0.526	0.528	0.582	10	24	28
1250	5.82	101	66	0.454	0.568	0.663	12	18	18
2000	5.98	102	66	0.445	0.578	0.68	14	17	16

EK. H3. Numune 8 ile Koagulan Olarak Alümin Kullanıldığı Koagülasyon-Flokülasyon Deney Sonuçları

				Renk			Renk Giderimi (%)		
Dozaj (mg/L)	pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm
350	6.25	198	34	0.452	0.572	0.664	13	17	18
750	6.42	155	49	0.44	0.569	0.668	15	18	18
1250	5.87	138	54	0.435	0.577	0.669	16	17	18
2000	6.24	112	63	0.446	0.565	0.665	14	18	18

EK I

EK. I1. Numune 9 ile 20 mM H₂O₂ ve 5 mM Fe²⁺ İlave Edilerek Yürütülen Fenton Deney Sonuçları

Süre (dk)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk			Renk Giderimi (%)		
			436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm
0	305	-	0.518	0.651	0.756	-	-	-
10	-	-	0.294	0.112	0.064	43	83	92
20	-	-	0.232	0.083	0.045	55	87	94
30	-	-	0.232	0.087	0.038	55	87	95
40	-	-	0.16	0.052	0.023	69	92	97
50	-	-	0.146	0.045	0.022	72	93	97
60	72	77	0.173	0.055	0.03	67	92	96

EK. I2. Numune 9 ile 40 mM H₂O₂ ve 5 mM Fe²⁺ İlave Edilerek Yürütülen Fenton Deney Sonuçları

			Renk			Renk Giderimi (%)		
Süre (dk)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm
0	305	-	0.518	0.651	0.756	-	-	-
10	95	69	0.249	0.094	0.048	52	86	94
20	-	-	0.2	0.071	0.034	61	89	96
30	113	63	0.172	0.057	0.026	67	91	97
40	128	58	0.153	0.051	0.023	71	92	97
50	108	65	0.109	0.036	0.018	79	95	98
60	92	70	0.084	0.029	0.017	84	96	98

EK. I3. Numune 9 ile 60 mM H₂O₂ ve 5 mM Fe²⁺ İlave Edilerek Yürütülen Fenton Deney Sonuçları

			Renk			Renk Giderimi (%)		
Süre (dk)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm
0	305	-	0.518	0.651	0.756	-	-	-
10	139	54	0.185	0.07	0.033	64	89	96
20	94	69	0.162	0.055	0.028	69	92	96
30	105	65	0.162	0.053	0.023	69	92	97
40	109	64	0.117	0.036	0.013	77	95	98
50	113	63	0.116	0.038	0.013	78	94	98
60	105	66	0.085	0.028	0.0089	84	96	99

EK J

EK. J1. AOX Sonuçları

Numune	AOX Konsantrasyonu (mg Cl ⁻ /L)
Ham	6.11
Çelik Elektrot ile Elektrokoagülasyon	
10 dakika	5.59
20 dakika	5.49
40 dakika	4.41
60 dakika	3.1
Al Elektrot ile Elektrokoagülasyon	
5 dakika	2.74
20 dakika	3.71
40 dakika	5.2
90 dakika	5.1
FeSO ₄ Koagülasyonu	4.22

ÖZGEÇMİŞ

Burcu Vardar 15 Haziran 1981’de İzmit’te doğdu. İlk öğrenimini İzmit İnkılap İlköğretim Okulu’nda, orta öğrenimini İzmit Süper Lise’de tamamladıktan sonra 1999 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek öğrenimine başladı. 2004 yılında Çevre Mühendisliği diplomasını aldı. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başladı.