

**DİSPERS BOYA BANYO ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Güler TÜRKOĞLU**

**Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ**

OCAK 2007

**DİSPERS BOYA BANYO ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Güler TÜRKOĞLU
(501041710)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 2007**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. İdil ARSLAN ALATON
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Olcay TÜNAY (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Anatoli DİMOGLO (G.Y.T.E.)**

OCAK 2007

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında bilgi ve deneyimini benden esirgemeyen, ihtiyacım olduğunda her zaman yanımda olan, beni destekleyen ve bu çalışmanın oluşmasında en büyük paya sahip olan sayın danışman hocam Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bilgileri, deneyimleri ve önerileriyle bana yardımcı olan sayın hocalarım Prof. Dr. Işık KABDAŞLI ve Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalar için deneyde kullanılan boya banyosu reçetesini, kullanılan boya ve kimyasalları ve gerekli materyalleri temin eden Dr. İzzet ALATON'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Özlem KARAHAN'a, Araş. Gör. Tuğba ÖLMEZ'e, Araş. Gör. Egemen AYDIN'a ve Araş. Gör. Serdar DOĞRUEL'e çok teşekkür ederim.

Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri sırasında bana her türlü desteği ve yardımı sağlayan, her zaman yanımda olan dostum Yük. Müh. Aslı Seyhan ÇİĞGIN'a çok teşekkür ederim. Ayrıca deneylerim sırasında desteklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen dostlarım Yük. Müh. Zeynep ATALAY ve Yük. Müh. Yasemin ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana her zaman destek olan, her zaman arkamda olan maddi ve manevi her zaman yanımda olan sevgili aileme minnetlerimi sunarım.

Aralık, 2006

Güler TÜRKOĞLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı ve Kapsamı	3
2.2. Tekstil Endüstrisinde Boyama İşlemlerinden Kaynaklanan Atıksular ve Sorunları	4
2.3. Dispers Boyaların Kimyası ve Dispers Boyalarla Boyama Prosesi	5
2.3.1. Dispers boyaların kimyası, yapısal özellikleri ve türleri	5
2.3.2. Dispers boyalarla polyester boyama prosesi	7
2.4. Dispers Boyalar ve Dispers Boya Banyolarıyla Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları	8
2.4.1. Biyolojik arıtma	8
2.4.2. Kimyasal arıtma	9
2.4.2.1. Koagülasyon	9
2.4.3. Kimyasal oksidasyon yöntemleri	11
2.4.3.1. Ozonlama	11
2.4.4. Fenton ve Foto-Fenton yöntemleri	12
2.5. Elektrokoagülasyon	13
2.5.1. Elektrokoagülasyonun genel esasları, avantaj ve dezavantajları	13
2.5.2. Alüminyum elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi	16
2.5.3. Demir veya paslanmaz çelik elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi	17
2.5.4. Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler	20
2.5.4.1. Elektrolit konsantrasyonu	20
2.5.4.2. Akım yoğunluğu	21
2.5.4.3. pH	22
2.5.4.4. Sıcaklık	23
2.5.4.5. Elektrot materyali	24
2.5.4.6. Elektrotlar arası mesafe	25
2.5.4.7. Reaksiyon süresi	25
2.6. Boyalar ve Gerçek Tekstil Atıksularıyla Yapılmış Elektrokoagülasyon Çalışmaları	25

2.6.1. Boyalar ile yapılan elektrokoagülasyon çalışmaları	26
2.6.2. Gerçek tekstil atıksuları ile yapılan elektrokoagülasyon çalışmaları	28
3. MATERYAL ve METOD	30
3.1. Materyal	30
3.1.1. Sentetik dispers boya banyo atıksuyu	30
3.2. Deneysel Çalışma Düzenekleri	31
3.2.1. Koagülasyon deney düzeneği	31
3.2.2. Elektrokoagülasyon deney düzeneği	31
3.3. Deneysel Prosedürler	32
3.3.1. Koagülasyon deneyleri	32
3.3.2. Elektrokoagülasyon deneyleri	32
3.3.3. Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri	34
3.4. Kimyasallar	35
3.5. Analitik Yöntemler	35
3.5.1. Renk	35
3.5.2. KOİ	35
3.5.3. pH	35
3.5.4. Askıda katı madde (AKM)	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	37
4.1. Koagülasyon Deneyleri	37
4.1.1. Alum ile yürütülen deneyler	37
4.1.1.1. Renk giderimi	37
4.1.1.2. KOİ giderimi	38
4.1.2. FeSO ₄ ile yürütülen deneyler	39
4.1.2.1. Renk giderimi	39
4.1.2.2. KOİ giderimi	39
4.1.3. FeCl ₃ ile yürütülen deneyler	40
4.1.3.1. Renk giderimi	40
4.1.3.2. KOİ giderimi	41
4.2. Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları	42
4.2.1. Alüminyum elektrot ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları	42
4.2.1.1. Elektrolit konsantrasyonunun proses verimine etkisi	43
4.2.1.2. Akım yoğunluğunun proses verimine etkisi	46
4.2.1.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi	49
4.2.2. Paslanmaz çelik elektrot ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları	53
4.2.2.1. Elektrolit konsantrasyonunun proses verimine etkisi	53
4.2.2.2. Akım yoğunluğunun proses verimine etkisi	56
4.2.2.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi	59
4.2.3. Alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrot ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları	62

4.2.3.1. Elektrolit konsantrasyonun proses verimine etkisi	62
4.2.3.2. Akım yoğunluğunun proses verimine etkisi	65
4.2.3.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi	68
4.3. Biyolojik Arıtılabilirlik Deneyleri	70
5. SONUÇLAR	73
5.1. Koagülasyon Deneyleri	73
5.2. Elektrokoagülasyon Deneyleri	74
5.2.1. Alüminyum elektrotlar kullanılan elektrokoagülasyon deneyleri	74
5.2.2. Paslanmaz çelik elektrotlar kullanılan elektrokoagülasyon deneyleri	74
5.2.3. Alüminyum-paslanmaz çelik(hibrit) elektrotlar kullanılan elektrokoagülasyon deneyleri	74
5.3. Ham Dispers Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi ile Ön Arıtılmış Dispers Boya Banyosunun Biyolojik Arıtılabilirliği	75
5.4. Öneriler	75
KAYNAKLAR	77
EKLER	82
ÖZGEÇMİŞ	90

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde (mg/L)
A_{436,0}	: Başlangıç Absorbans (cm ⁻¹)
A₄₃₆	: Herhangi Bir t Anındaki Absorbans (cm ⁻¹)
A_{525,0}	: Başlangıç Absorbans (cm ⁻¹)
A₅₂₅	: Herhangi Bir t Anındaki Absorbans (cm ⁻¹)
A_{620,0}	: Başlangıç Absorbans (cm ⁻¹)
A₆₂₀	: Herhangi Bir t Anındaki Absorbans (cm ⁻¹)
Al-EK	: Alüminyum Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Sonundaki Numune
Al-PÇ-EK	: Alüminyum-Paslanmaz Çelik Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Sonundaki Numune
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
DBB	: Dispers Boya Banyosu
EK	: Elektrokoagülasyon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
KOİ₀	: Başlangıç KOİ Değeri (mg/L)
PÇ-EK	: Paslanmaz Çelik Elektrotlarla Elektrokoagülasyon Sonundaki Numune
SEA	: Sentetik Evsel Atıksu
t	: Zaman (dak.)
UAKM	: Uçucu Askıda Katı Madde
V_r	: Reaktör Hacmi (L veya m ³)

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 Dispers Boya Banyo Bileşimi.....	30
Tablo 3.2 Biyolojik Arıtılabilirlik Deneylerinde Kullanılan Sentetik Evsel Atıksu Stok Çözeltilisinin Bileşenleri.....	34
Tablo 4.1 Optimum Koşullarda Yapılan Koagülasyon Deneylerinin Karşılaştırılması	42
Tablo 4.2 Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	46
Tablo 4.3 Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	49
Tablo 4.4 Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	53
Tablo 4.5 Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	56
Tablo 4.6 Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	58
Tablo 4.7 Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	61
Tablo 4.8 Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi...	65
Tablo 4.9 Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	67
Tablo 4.10 Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	70
Tablo 4.11 Ham Dispers Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi İle Ön Arıtılmış Dispers Boya Banyosunun Biyolojik Arıtma Sonuçları.....	71

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : DispersBlue106.....	6
Şekil 2.2 : DispersYellow54.....	6
Şekil 2.3 : Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi	16
Şekil 2.4 : Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Alüminyum Türleri..	17
Şekil 2.5 : Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi.....	18
Şekil 3.1 : Elektrokoagülasyon Düzenegi.....	31
Şekil 4.1 : Al^{3+} Dozunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	37
Şekil 4.2 : Al^{3+} Dozunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	38
Şekil 4.3 : Fe^{2+} Dozunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	39
Şekil 4.4 : Fe^{2+} Dozunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	40
Şekil 4.5 : Fe^{3+} Dozunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	41
Şekil 4.6 : Fe^{3+} Dozunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	41
Şekil 4.7 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	44
Şekil 4.8 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	45
Şekil 4.9 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	47
Şekil 4.10 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Miktarının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	48
Şekil 4.11 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	51
Şekil 4.12 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	52
Şekil 4.13 : Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	54

Şekil 4.14 :	Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	55
Şekil 4.15 :	Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	57
Şekil 4.16 :	Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	58
Şekil 4.17 :	Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	60
Şekil 4.18 :	Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	61
Şekil 4.19 :	Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	63
Şekil 4.20 :	Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	64
Şekil 4.21 :	Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	66
Şekil 4.22 :	Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	67
Şekil 4.23 :	Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi.....	68
Şekil 4.24 :	Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi.....	69
Şekil A.1 :	Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi.....	83
Şekil A.2 :	Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Yoğunluklarında pH'nın Zamana Karşı Değişim.....	83
Şekil A.3 :	Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında Miktarlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi.....	84
Şekil A.4 :	Paslanmaz Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zaman Karşı Değişimi.....	84
Şekil A.5 :	Paslanmaz Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Yoğunluklarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi....	85
Şekil A.6 :	Paslanmaz Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında pH'nın Zamana Karşı Değişimi.....	85

Şekil A.7	: Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zaman Karşı Değişimi.....	86
Şekil A.8	: Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Yoğunluklarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi.....	86
Şekil A.9	: Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında pH'nın Zamana Karşı Değişimi.....	87
Şekil B.1	: Paslanmaz Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Optimum ve En Düşük Akım Yoğunlukları ile Optimum ve En Düşük Elektrolit Konsantrasyonunda KOİ Giderimi.....	88
Şekil C.1	: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Optimum koşullarda Asetik asidin KOİ Giderimi.....	89
Şekil C.2.	: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Optimum koşullarda Dispergatorün KOİ Giderimi.....	89

DİSPERS BOYA BANYO ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Polyester boyama işlemlerinden kaynaklanan tekstil atıksuları, dispers boyarmaddelerden kaynaklanan kalıcı organik karbon, yoğun renk ve türbidite, bunun yanında yine polyester boyama işleminde yardımcı kimyasallar olarak kullanılan asetik asitten (pH tamponlayıcı), aktif madde olarak aril sülfonat bileşikler içeren dispergatorlerden ve yüzey aktif maddelerden kaynaklanan, biyolojik olarak zor ayrışan kompleks içeriği nedeniyle çevre kirliliği açısından önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bilimsel literatürde dispers boya banyolarının arıtılabilirliği ile ilgili çalışmalar kapsamlı olmamakla birlikte oldukça az sayıdadır.

Yukarıda sözü edilen hususlar dikkate alınarak bu deneysel çalışmada, sentetik olarak hazırlanan dispers boya banyo atıksularının ($KOİ_0 = 3300 \text{ mg/L}$; renk olarak absorpsiyon değerleri $A_{436,0} = 0.992 \text{ cm}^{-1}$; $A_{525,0} = 0.910 \text{ cm}^{-1}$; $A_{620,0} = 0.616 \text{ cm}^{-1}$; $pH_0 = 3.0$) alüminyum, paslanmaz çelik ve alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonu renk ve $KOİ$ giderimi esas alınarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar alum, demir(II) sülfat ve demir(III) klorür koagülanları ile yapılan koagülasyon deneyleri ile karşılaştırılmıştır. Elektrokoagülasyon için elektrolit ($NaCl$) konsantrasyonu, uygulanan akım yoğunluğu ve başlangıç pH 'larının etkileri araştırılırken, koagülasyon deneylerinde koagülan dozunun etkisine bakılmıştır. Çalışma kapsamında ele alından tüm prosesler için oluşan çamur miktarı da askıda katı madde (AKM) olarak ölçülmüştür. Seçilen en uygun elektrokoagülasyon şartlarında ön arıtılmış ve arıtılmamış dispers boya banyo atıksularının biyolojik arıtılabilirliği de aktif çamur sisteminde $KOİ$ giderim verimi açısından incelenmiştir.

Alüminyum elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde, paslanmaz çelik ve alüminyum-paslanmaz çelik hibrit elektrotlarla yapılan deneylere göre daha kısa zamanda daha yüksek renk ve $KOİ$ giderimi elde edilmiştir. Örneğin, alüminyum elektrotlarla 2 dakikalık reaksiyon sonunda % 100 renk giderimi ve % 54 $KOİ$ giderimi elde edilmiştir. Bununla beraber $KOİ$ ve renk giderimleri diğer elektrod malzemeleri ile yapılan elektrokoagülasyon deneylerine göre daha kısa zamanda tamamlandığından daha az çamur oluşmuştur (alüminyum elektrotlar için $AKM = 300 \text{ mg/L}$). Aynı şekilde alum ile koagülasyon deneylerinin sonucunda demir(II) sülfat ve demir(III) klorür kullanılarak yapılan koagülasyon deneylerine göre daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. 1600 mg/L alum dozunda % 100 renk giderimi, % 60 $KOİ$ giderimi elde edilmiştir ve 495 mg/L AKM oluşmuştur. Elektrokoagülasyon ile ön arıtılmış dispers boya banyo atıksuyunun biyolojik arıtma sonucunda toplam $KOİ$ giderimi % 64' ten (ön arıtmaya tabi tutulmamış dispers boya banyo atıksuyu için biyolojik $KOİ$ giderim verimi) % 94'e yükselmiştir (entegre kimyasal + biyolojik arıtma verimi).

TREATABILITY OF DISPERSE DYEBATH EFFLUENTS WITH ELECTROCOAGULATION

SUMMARY

Textile effluents originating from the polyester dyeing process are of serious environmental concern due to the refractory organic carbon content, intense color and turbidity originating from the disperse dyestuffs employed as well as the biologically-difficult-to-degrade, complex nature of dye auxiliary chemicals used such as acetic acid (acting as a pH buffer), dispersing and surface active agents (bearing aryl sulfonates as their active ingredient). There are in fact only a few, not very comprehensive papers published in the scientific literature dealing with the treatability of disperse dyebath effluent.

Considering the above indicated issues, the present experimental study investigates the color and COD-based treatability of synthetically prepared disperse dyebath effluents ($COD_0 = 3300$ mg/L; absorbance values as color, namely $A_{436,0} = 0.992$ cm⁻¹; $A_{525,0} = 0.910$ cm⁻¹; $A_{620,0} = 0.616$ cm⁻¹; $pH_0 = 3.0$) via electrocoagulation using aluminum, stainless steel and aluminum-stainless steel hybrid electrodes. Experimental results were compared with those obtained with coagulation using alum, ferrous sulfate and ferric chloride as the coagulants. For electrocoagulation, the effect of electrolyte (NaCl) concentration, applied current density and initial pH were studied, whereas during the coagulation experiments the effect of coagulant dose was examined. The amount of sludge produced after all treatment processes under investigation was measured in terms of suspended solids (SS). The change in the activated sludge treatability of electrochemically pretreated disperse dyebath effluents with respect to untreated disperse dyebath wastewater was also assessed for the most suitable electrocoagulation pretreatment conditions.

Experimental results have indicated that relatively higher color and COD removal efficiencies were obtained for electrocoagulation using aluminum electrodes than for stainless steel and hybrid electrodes within shorter reaction times. For instance, complete color and 54 % COD removals were achieved after 2 min electrocoagulation using aluminum electrodes. At the same time, considerably less sludge was produced after 2 min electrocoagulation (SS for aluminum electrodes = 300 mg/L). In the same manner, higher treatment performance was obtained for coagulation with alum as compared with ferrous sulfate and ferric chloride coagulation. For an alum dose of 1600 mg/L, 100 % color and 60 % COD abatement rates were found and sludge production accounted for 495 mg/L SS. The total COD removal efficiency of electrochemically pretreated disperse dyebath effluent increased from 64 % (achieved for disperse dyebath effluent not being subjected to any chemical pretreatment) to 94 % (integrated chemical + biological treatment).

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi yüksek su tüketimi ve çok sayıda kimyasal madde kullanımı ile önemli çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu yoğun renk miktarı estetik problem yanında alıcı sularda ışık geçirgenliğini de engellemektedir (Liakou ve diğ., 1997). Türkiye’de ve diğer Avrupa ülkelerinde tekstil atıksuları, genellikle biyolojik aktif çamur arıtma prosesi veya birleştirilmiş atıksu arıtma sistemlerinde arıtılırlar. Boyarmaddeler ve bunların yardımcı kimyasalları (noniyonik/aniyonik yüzey aktif maddeler, ıslatıcı maddeler, boya taşıyıcılar, taninler, biyositler ve dispergatörler) söz konusu konvansiyonel arıtma yöntemleri ile atıksulardan çok az giderilebilmektedir. Bu arıtma yöntemlerine alternatif olarak adsorpsiyon, membran filtrasyonu, ozonlama veya ileri oksidasyon gibi boyahane atıksularının arıtılmasında daha başarılı olan yöntemler de vardır (Cooper, 1995). Buna karşın bu ileri arıtma seçenekleri pratikte yüksek işletme maliyetlerinden dolayı fazla uygulanamamaktadır. Tekstil işletmelerinin renk ve KOİ içeren atıksularını deşarj etmesinde ülke yönetiminin çevresel sınırlamalar getirmesinin artmasıyla, boya minimize etme ve boya banyo atıksularının önlenmesi amacıyla geri kullanım yöntem ve teknolojilerine yönlendirilmişlerdir, fakat bunda başarı sınırlı ölçüde sağlanmıştır. Sonuçta, boya banyo atıksuları gibi nispeten az miktarda konsantre atıksular için etkili, ekonomik ve uygulanabilir arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Atıksuların arıtılmasında elektrokoagülasyon yönteminin kullanılması giderek artmaktadır çünkü elektrokoagülasyon prosesinin basit ekipmana sahip olması, kısa bekletme süresi, ilave koagülasyon kimyasallarına gereksinim duyulmaması ve oluşan çamur miktarının daha az olması gibi birçok avantajı vardır (Khemis ve diğ., 2006). Elektrokoagülasyon yönteminde, katotta H_2 baloncukları oluştuğundan bu da flotasyona neden olur (Golder ve diğ., 2006; Mollah ve diğ., 2001). Bu mekanizmada çelik, demir, alüminyum elektrotlar kullanılarak $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ metal hidroksitlerin ve H_2 ’nin oluşumunun gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır (Mollah ve diğ., 2001). Literatürdeki pek çok yayında boya çözeltileri ve gerçek tekstil

atıksularıyla gerçekleştirilmiş elektrokoagülasyon çalışmaları bulunurken, gerçek veya sentetik tekstil boya banyolarıyla ilgili elektrokoagülasyon çalışmasına rastlanılmamıştır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, boya üretim ve tekstil fabrikalarının atıksularında en fazla sırası ile dispers, vat ve reaktif boyarmaddelere rastlandığını, reaktif boyarmaddeler hariç diğer boyarmaddelerinin (yaklaşık tüm boyarmaddelerin % 70'inin) suda çok az çözünmesi nedeniyle ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri gibi arıtma yöntemlerinin fazla başarılı olmayacağını (başarılarının sınırlı olacağını) göstermiştir (Frijters ve diğ., 2006).

Bu deneysel çalışmada, sentetik olarak hazırlanan dispers boya banyo atıksularının alüminyum, paslanmaz çelik ve alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi ile ön arıtılabilirliğinin renk ve KOİ giderim performansı esas alınarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma kapsamında ayrıca elde edilen sonuçlar alum, demir(II) sülfat ve demir(III) klorür koagülanları ile yapılan koagülasyon deneyleri ile karşılaştırılmıştır. Elektrokoagülasyon için elektrolit (NaCl) konsantrasyonu, uygulanan akım yoğunluğu ve başlangıç pH'larının etkileri araştırılırken, koagülasyon deneylerinde koagülan dozunun etkisine bakılmıştır. Çalışma kapsamında ele alından tüm prosesler için oluşan çamur miktarı da askıda katı madde (AKM) olarak ölçülmüştür. Seçilen en uygun elektrokoagülasyon şartlarında ön arıtılmış ve arıtılmamış dispers boya banyo atıksularının biyolojik arıtılabilirliği de aktif çamur sisteminde KOİ giderim verimi açısından incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı ve Kapsamı

Tekstil endüstrisi doğal ve sentetik elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal eden bir endüstri dalıdır. Doğal elyafların temizlenmesi ve iplik haline getirilmesi, doğal ve sentetik ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka metotlarla kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik, elyaf, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması tekstil endüstrisinin faaliyetleri arasında yer almaktadır (Göknil ve diğ.,1984).

Tekstil endüstrisinde hammadde olarak kullanılan elyaflar farklı uzunlukta flamanlar şeklindedir ve üç grupta incelenmektedir (Germirli ve diğ., 1986; Selçuk, 1997; Tünay, 1996).

1. Doğal elyaflar:

- Hayvansal kökenli elyaflar: Yün, ipek gibi protein elyaflardır.
- Bitkisel kökenli elyaflar: Pamuk, keten, jüt

2. Sentetik elyaflar

- Sentetik Polimerden Elde Edilen Elyaflar: Poliakrilonitril, polyamid, polyester, polipropilen, poliüreten-elestomer, polivinilklorür
- Sentetik Olarak Üretilen İnorganik Elyaf: Cam elyafı, karbondan ve metalden elde edilen elyaf

3. Yapay Elyaflar: Doğal elyafdan kimyasal proseslerin uygulanması sonucu elde edilen viskoz rayon, asetat rayon gibi elyaflardır.

2.2. Tekstil Endüstrisinde Boyama İşlemlerinden Kaynaklanan Atıksular ve Sorunları

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 ayrılan kimyasal maddelerdir.

Boyama işlemi göz önüne alındığı zaman oluşan atıksu karakteri proses kimyasına, işlemin sürekli veya kesikli oluşuna göre değişmektedir. Su/boyarmadde oranı ile boyarmaddenin elyafı tutulma miktarı, atıksuyun yapısını değiştirmektedir. Ayrıca kullanılan elyafın cinsi ve kullanılan boyama metodu da atıksu karakteri üzerine etki etmektedir. Elyafa fikse olmayan boyalar, inorganik ve organik yardımcı kimyasallar, boyama prosesinden kaynaklanan atıksuda renk, yüksek çözünmüş katı madde, orta mertebede KOİ'ye neden olmaktadır. Ayrıca kullanılan boyarmaddenin yapısına ve boyama prosesine bağlı olarak krom, bakır ve civa gibi ağır metaller suya toksik özellik kazandırmaktadır (EPA, 1996).

Boyama atıksuları koyu renk, geniş pH aralığı, yüksek sıcaklık, KOİ, toplam çözünmüş katı madde, yüksek iletkenlik ve bazen de yüksek alkalinite ile karakterize edilmektedir. Boyama atıksularının en önemli kirletici parametrelerinden biri kuvvetli renkleridir. Boyar maddelerin rengine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluğa ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Boyama atıksularının rengi, müşteri istekleri nedeniyle değişik boyarmaddelerin kullanılması sonucu günden güne ve hatta gün içerisinde farklılık gösterebilmektedir. Rengin değişimi ile atıksuyun KOİ içeriği de değişmektedir (Lin ve Peng, 1994).

Büyük pH salınımları boyama atıksularının bir diğer negatif özelliğidir. pH değişikliğinin nedeni boyama prosesinde değişik türlerde boyarmaddelerin kullanılmasıdır. Atıksu pH'sı 2'den 12'nin üzerine kadar değişmektedir. Böyle büyük pH değişimi, özellikle kimyasal arıtma ve aktif çamur proseslerinin sınırlı pH toleransları nedeniyle sıkıntı yaratmaktadır. Bu nedenle boyama atıksu proseslerinde kısmen uygun pH ayarlaması gerekmektedir.

Boyama atıksularının sıcaklığı oldukça yüksek değerlere sahiptir. Boyama prosesi sırasında çeşitli kademelerde durulama sularının sıcaklığı 90 °C'nin üzerine çıkabilmektedir. Bu nedenle, tekstil endüstrisi atıksularının sıcaklıkları 40 °C'ye ulaşabilmektedir. Yine boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar bu suların iletkenliğini artırmaktadır.

Boyama atıksuları bu yapıları ile arıtma tesislerinde çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH'da, sıcaklıkta, ağır metallerde yüksek değerler ve hidrolik akışta değişimler gibi problemlere neden olmaktadır. Ayrıca birçok boya çeşidi, biyolojik ayrışmaya dayanıklılık göstermektedir. Böylece renk giderimi tekstil atıksularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden birini oluşturmaktadır (Buckley, 1992).

2.3. Dispers Boyaların Kimyası ve Dispers Boyalarla Boyama Prosesi

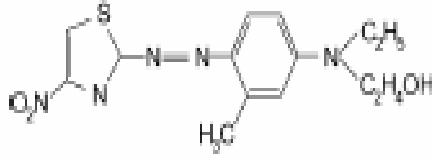
2.3.1. Dispers boyaların kimyası, yapısal özellikleri ve türleri

Birçok boya çeşidi arasında dispers boyalar polyester, naylon, selüloz asetat ve akrilik boyamada kullanılırlar (Aspland,1997). Dispers boyalar noniyonik (nötral) karakterde olduklarından sudaki çözünürlükleri çok düşüktür. Yapılarında azo, antrakinin, nitro, metin ve kinon fonksiyonel gruplarını içeren kimyasal yapıda dispers boya türevleri vardır. Bunların arasında azo dispers boyalar en yaygın olarak kullanılanlarıdır (Umbuzeiro, 2005).

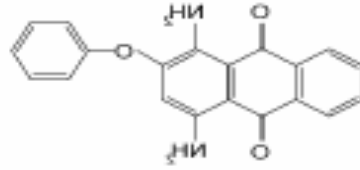
Tüm sentetik elyaf ile asetat ipeğini boyayabilen dispers boyarmaddeleri suda bilinen anlamda çözünmezler. Elyafın boyanması boyarmaddedenin sulu süspansiyonları içinde yapılır. Pigment boyarmaddeler gibi tamamiyle çözünmez olmadıklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmüş halde bulunur. Boyarmadde elyaf tarafından çekildiğinde, aynı miktar boyarmadde yeniden dispersiyondan çözeltiye geçer. Bu olay boyama işlemi boyunca devam eder. Bu boyarmaddelerin sudaki bu az miktarda çözünürlükleri, moleküllerinde noniyonik fakat su ile ilişkiye girebilen -OH veya -NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelir. Dispers boyalar kumaşa yüksek sıcaklıkta uygulanır (110 -130°C) (Başer ve İnancıcı, 1990).

Dispers boyarmaddelerin (% 50'si mono-, % 10'u dis- olmak üzere) % 60'ı azo ve % 25'i antrakinin bileşikleridir. Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.'de azo ve antrakinin yapısında dispers boyarmadde örnekleri görülmektedir. Bunun dışında metal kompleks içeren

türleri de vardır (Başer ve İnancı, 1990).



Şekil 2.1: Dispers Blue 106 (Suncron Blue RD-400) (Azo yapısında dispers boyarmadde) (Kim ve diğ., 2002)



Şekil 2.2: Dispers Yellow 54 (Suncron Yellow 3GE-200) (Antrakinon yapısında dispers boyarmadde) (Kim ve diğ., 2002)

Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksakrom adı verilen amino (-NH₂), yer değiştiren amino (-NHR, -NH₂), hidroksil (-OH), metoksil (OCH₃), sülfonil (SO₃H) ve karboksil gruplarının da bulunması gerekir (Özcan, 1978).

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan suda çözünmeyen boyarmaddeler çeşitli gruplara ayrılabilirler. Bunlardan biri de substratta çözünen boyarmaddelerdir. Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer (Özcan, 1978).

Boyama özelliklerine göre sınıflandırıldığında dispers boyalar dispersiyon boyarmaddeleri sınıfına girer. Suda eser miktarda çözünebilir, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca polyamid ve akrilik elyafı da boyarlar (Başer ve İnancı, 1990).

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı, diğer bütün sınıflardakinin toplamına eşittir. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışında diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak şu şekilde formüllendirebiliriz: $Ar-N=N-R$. Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar. Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.3.2. Dispers boyalarla polyester boyama prosesi

Dispers boyalar kumaşa yüksek sıcaklıkta uygulanır ($110-130^{\circ}C$) (Başer ve İnanıcı, 1990). Tipik fiksasyon oranları %90-100 aralığında gözlenir. Dispers boyalar genellikle düşük pH'larda ($\approx 3-5$) boya banyolarına uygulanır (Ünel, 2002).

Polimer zincirinde iyonik veya polar grupların olmamasından dolayı kumaş ve boya arasında kimyasal afinite yetersizdir, bu yüzden zayıf Van der Waals kuvvetleriyle boya molekülleri tutulur. Polipropilenin yüksek kristalliğinden dolayı boya kumaşa zor girebilir.

Kumaşların ve/veya tekstillerin boyama prosesinde birbirini izleyen dört proses vardır. Bunlar;

- boyanın çözeltide difüzyonu,
- boyanın kumaşın yüzeyine adsorplanması,
- boyanın kumaşın içine difüzyonu
- boyanın kumaşa fiksasyonudur.

Boyanın kumaşın içine difüzyonu pH, sıcaklık ve kullanılan yardımcı kimyasallara bağlıdır (Ujhelyiova ve diğ., 2007).

2.4. Dispers Boyalar ve Dispers Boya Banyolarıyla Yapılan Arıtılabilirlik Çalışmaları

2.4.1. Biyolojik arıtma

Konvansiyonel aktif çamur sistemleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Havalandırma havuzları ve konvansiyonel aktif çamur sistemleri, tekstil atıksularındaki askıda katı maddelerin ve KOİ değerinin azaltılmasında etkili olmaktadır. Ancak evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında çok yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin dirençli organik bileşenlerden oluşmasından dolayı bu bileşikler ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da hiç bozunmamaktadırlar. Atıksuda, bazik, direk ve bazı azo boya atıkları varsa, mikroorganizmalar bunları biyolojik olarak indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe ederek ortamdan uzaklaştırmaktadır. Aktif çamur sistemleri, reaktif ve asit boyaları çok zayıf olarak giderebilmektedir. Ancak biyosorpsiyon (aktif çamur yüzeyinde tutunma) ile renk giderimi mümkün olmaktadır. Biyosorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler ise çamur kalitesi, suyun sertliği, zaman ve substrat konsantrasyonudur (Bhattacharya, 1992; Easton, 1995; Slokar ve diğ., 1998).

Birçok boya çeşidi ve azo boyaları, anaerobik çevrede biyolojik olarak indirgenebilmektedir. Azo boyalarının indirgenmesi, önce azo bağlarının indirgenmesi yani azot atomlarına hidrojen atomunun bağlanması sonucu azo bağları kırılır bunun sonucunda iki ayrı bileşik ortaya çıkar. Azo boyalarında bu indirgenme sonucu aromatik aminler ortaya çıkar. Eğer bu aromatik aminler dealkilasyona uğrarsa p-fenildiaminlere kadar indirgenebilir (Pratt, 1968).

Lipofilik aromatik birincil aminler aerobik olarak bozunabilir, fakat yapısına bağlı olarak bazı sülfonat içeren aromatik aminler bozunamayabilir.

Dispers Blue 79 [12239-34-8] (CI 11345) 6-bromo-2,4-dinitro-anilin→3-(N,N-diasetoksietilamino)-4-etoksiasetanilid) boyasının toksikolojik, epidomiyolojik, kimyasal ve biyolojik yönden davranışı incelenmiştir. İndirgenme sonucu 6-bromo-2,4-dinitroanilin ürünü ortaya çıkmıştır. Bu amin toksik, mutajenik ve kanserojen bir

üründür. Bunun yanında, oluşan 2,4-dinitroanilinde yüksek toksisiteye sahip mutajenik ve kanserojen bir üründür (Wiley, 1993).

Anaerobik şartlarda azoboyaların indirgenmesi sonucunda çok fazla zararlı aromatik aminlerin oluştuğu gözlenmiştir. Bunun yanında ise pek çok boyanın da aerobik şartlarda bozunmadığı görülmüştür (Gardner ve diğ., 1990).

Zhao ve Hardin (2007) tarafından dispers azo boyaları olan Disperse Orange 3 ve Disperse Yellow 3 ile yaptıkları biyolojik arıtılabilirlik çalışmasında beyaz çürükçül mantar olan *Pleurotus Ostreatus* ile 5 günlük deneyler yapmışlardır. Sonuçlar en fazla renk gideriminin gerçekleştiği ilk günde mantarın myceliumu tarafından boyanın adsorblanması şeklinde olduğu, geri kalan renk gideriminin ise mantarın metabolik faaliyetleri sonucu giderildiği sonucuna varılmıştır. HPLC analiz sonuçlarından her iki boyanın biyolojik arıtılabilirlik deneyleri sonunda ortamda başka yan ürünler bulunmuştur. Deney sonucunda renk gideriminin enzimatik ve enzimatik olmayan sistemler sonucunda giderildiği görülmüştür. Bu deney sonucunda % 57 oranında renk giderimi sağlanmıştır.

2.4.2. Kimyasal arıtma

2.4.2.1. Koagülasyon

Kimyasal koagülasyon ile ön, esas ve ileri arıtma kademelerinde tekstil atıksularında renk giderimi uygulamaları yapılmaktadır. Bu yöntemde, çöktürücü ve yumaklaştırıcı olarak alüminyum tuzları ve ferrik yumaklaştırıcılar kullanılmaktadır. Ayrıca renk gideriminde kaba öğütülmüş kil, aktif silika ve kireç ile beraber demir(II) ve demir(III) tuzları kullanılmaktadır. Boyarmaddeler çöktürme esnasında flokların içine tutunarak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler. Metal hidroksitler, hem çöktürücü hem de koagülan olarak etki ederler. Oluşan çökelek ise flotasyon, çökeltme, filtrasyon veya çamur oluşturan herhangi bir teknikle nihai bertarafı yapılmak üzere ortamdan uzaklaştırılmaktadır.

Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, boyarmadde cinsi ve konsantrasyonu renk giderimini etkileyen parametrelerdir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında % 80-90 verim elde edilebilir (Southern, 1995).

Söz konusu yöntemin bazı dezavantajları vardır (Southern, 1995):

- Kimyasal kullanımına bağılı olarak büyük miktarlarda çamur oluşumu ve bu çamurun toksik maddeler içirme olasılığı söz konusudur. Oluşan bu çamurun bertarafı problem yaratabilmektedir.
- Devamlı olarak kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini artırmaktadır.

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

Kimyasal koagülasyonun boya giderme performansı boyanın çözünürlüğü de bağılıdır. Dispers boyalar gibi düşük çözünürlükteki boyalar koagülasyon ve/veya flotasyon yöntemleriyle iyi bir şekilde giderilmektedirler. Boyanın çözünürlüğü giderim mekanizmasını etkilemektedir. Düşük çözünürlükteki boyarmaddeler koagülanlar tarafından kolayca adsorblanabilir ve floküle olabilirler. Buna karşın iyi çözünen boyalar koagülasyonla iyi giderilemezler. Farklı kimyasal yapıların farklı çözünürlükleri vardır. Dispers boyalar genelde antrakinin ve sülfid yapısındadır. Bu yüzden $\text{Fe}(\text{OH})_x$ ile kolayca adsorblanırlar ve yüksek KOİ 'ye sahiptirler.

Kimyasal koagülasyon dispers, vat ve sülfür vat boyalarından kaynaklanan renk giderimi için de uygulanmaktadır. Alum, demir sülfat gibi koagülanlar ve kireç 300 – 600 mg/L dozajında uygulandığında % 75 – 90 arasında renk giderimi elde edilmektedir (Technical Report – UNEP, 2000).

Kim ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada dispers ve reaktif boyarmaddelerin $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koagülanı ile optimum pH ve optimum koagülan dozunda koagülasyon deneyleri yapılmıştır. Koagülasyon için 2 dakika 250 rpm'de hızlı karıştırma, 15 dakika 40 rpm'de yavaş karıştırma jar test deneyleri yapılmıştır. 30 dakika çöktürmeye bırakılan numunelerin süpernetant kısmından KOİ , AKM ve pH ölçümleri yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum şartlarda Dispers Blue 106 için pH 6'da % 98, Dispers Yellow 54 için pH 5'de % 94 giderim elde edilmiştir. Reaktif Blue 49 için pH 7'de % 61, Reaktif 84 için pH 6'da % 71 giderim elde edilmiştir. Dispers boyaların koagülasyon veriminin artması sadece boyanın düşük çözünürlüğüne değil, son flok oluşumuna ve çökme kalitesine de bağılıdır.

2.4.3. Kimyasal oksidasyon yöntemleri

Kimyasal oksidasyon prosesi, kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da bilinmektedir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararsız son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile boyarmaddenin biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmesi sağlanır. Klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi spesifik oksitleyiciler oksidan olarak kullanılmaktadır (Easton, 1995).

2.4.3.1. Ozonlama

Szpyrkowicz ve diğ. (2000), ozonlama ile dispers boyalar üzerinde yapılan çalışmada 0.5 g/L ozon dozunda % 90 renk giderimi ve % 10 KOİ giderimi görülmektedir. Özellikle ozonlama prosesinin 1 dakika da 50 mg/L ozon dozunda iyi bir renk giderim verimi elde edilmiş, bunun yanında atıksudan kolloid ve askıda maddeler de giderilmiştir. Bu ozon dozunda KOİ gideriminde deşarj standartları sağlanamamıştır. Bu yüzden bu yöntemden önce koagülasyon gibi bir ön arıtım uygulanması daha uygundur.

Arslan (2001) tarafından dispers boya banyosu (ortalama renk 566 nm = 8154 m⁻¹, KOİ₀ = 3784 mg/L, TOK₀ = 670 mg/L, BOİ_{5,0} = 58 mg/L) ile demir (II) koagülasyonu, ozonlama ve Fe²⁺ katalizli ozonlama çalışmalarının renk ve KOİ giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Dispers boyaların demir (II) koagülasyonu ile giderimi çalışmasında pH 3, 5, 7, 9, 11 de farklı dozlarda FeSO₄.H₂O kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlardan pH 11'de 5000 mg/L (18 mM Fe²⁺) koagülan kullanıldığında % 97 renk giderimi ve % 54 KOİ giderimi olduğu görülmüştür. Dispers boyaların ozonla renk gideriminin yapıldığı çalışmada 2340 mg/L dozunda ozon kullanılarak pH 3'de % 77 oranında en yüksek renk giderimi görülmüş ve KOİ ise % 11 oranında giderilmiştir. Fe²⁺ kataliziyle ozonlamada 1000 mg/L dozunda FeSO₄.H₂O kullanılarak Fe:O₃ oranını 1:14 alınarak pH 3'de en yüksek renk ve KOİ giderimini elde edilmiştir. % 95 renk giderimi ve % 48 KOİ giderimi gözlenmiştir.

2.4.4. Fenton ve Foto-Fenton yöntemleri

Fenton reaktanı, demir(II) iyonu tarafından katalizlenen H_2O_2 oksidasyonu olarak tanımlanmaktadır. Fenton oksidasyonu, demir(II) tuzları (genellikle $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ve H_2O_2 birlikte bulunduğu, asidik ($pH = 2-5$) ortamlarda meydana gelmektedir. H_2O_2 ve demir(II) iyonları kuvvetli asit ortamda oldukça kararlıdır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu oksitleme gücü yüksek hidroksil radikalleri meydana gelmektedir. Oksidasyonla yüksek molekül ağırlıklı maddeler daha düşük ağırlıklı moleküllere dönüşürken Fe^{2+} de Fe^{3+} 'e yükseltgenmektedir. Organik madde ve demir(II) iyonları bulunan kuvvetli asit bir ortama H_2O_2 ilave edildiğinde kompleks bir redoks reaksiyonu meydana gelmektedir (Gregor, 1992; Kuo, 1992).

Oluşan hidroksil radikali organik madde (RH) ile reaksiyona girerek boya moleküllerinin kromofor ve kromojenini parçalamakta ve böylece renk giderimini sağlamaktadır (Kuo, 1992).

Neamtu ve diğ. (2004) tarafından Disperse Red 354 azo boyasının ozon, Fenton, UV/ H_2O_2 ve Foto-Fenton olan dört ileri oksidasyon prosesi kullanılarak laboratuvar deneyleriyle renk ve KOİ giderimi incelenmiştir. Fotokatalitik arıtım deneyleri karıştırıcılı kesikli reaktörde UV kaynağı olarak daldırılmış düşük basınçlı civa lambası ile gerçekleştirilmiştir. Geleneksel parametreler yanında *Vibrio fischeri* fotobakterileri ile fotokatalitik arıtma sonrasında akut toksisite incelenmiştir. Sonuçlar her bir oksidasyon prosesinde farklı renk giderim oranları vermiştir. 30 dakika reaksiyon süresinde $UV/H_2O_2/Fe(II) > H_2O_2/Fe(II) > UV/H_2O_2 = O_3 > UV/H_2O_2/Lyocol$ şeklinde renk giderim etkinliği ortaya çıkmıştır. Bunun yanında KOİ gideriminde ise $UV/H_2O_2/Fe(II) > H_2O_2/Fe(II) > UV/H_2O_2 > UV/H_2O_2/Lyocol > O_3$ şeklinde bir sonuç elde edilmiştir. Foto-Fenton prosesiyle 10 dakika reaksiyon süresinde % 85 renk giderimi ve % 90'dan fazla KOİ giderimi elde edilmiştir. Foto-Fenton prosesi tekstil boyama ve son işlem proseslerinden kaynaklanan atıksuların renk ve toksisite gideriminde diğer ileri oksidasyon yöntemlerine göre en uygun ön arıtım yöntemi olarak görülmektedir. Bunun yanında sülfat, nitrat, klorit, format ve oksalat bu ana oksidasyon prosesinin yan ürünleri olarak ortaya çıkmaktadır.

Kim T. ve diğ. (2004), Fenton prosesi ile yaptığı çalışmada dispers ve reaktif boyaların giderimlerini karşılaştırmıştır. Fe^{3+} dozajı arttırıldığında dispers boyaların gideriminde reaktif boyalara göre daha iyi sonuç alındığı, buna karşın KOİ

gideriminde reaktif boyalarda daha iyi sonuç alındığı görülmüştür. % 99 boya giderimi, % 90 KOİ giderimi görülmüştür.

Xiang-Rang Xu ve diğ. (2004), 20 farklı boyarmaddenin çözelti içinde Fenton oksidasyonu ile giderimini incelemiştir. Ayrıca H_2O_2/UV , Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ proseslerinin verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmalarında Fenton prosesinin UV ile birlikte uygulanması halinde Fe^{2+}/H_2O_2 ve H_2O_2/UV göre daha iyi bir renk ve KOİ gideriminin olduğu gözlenmiştir. Dispers boyalarda $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ile % 64, Fe^{2+}/H_2O_2 ile % 30, H_2O_2/UV ile % 26 oranlarında renk giderildiği görülmüştür.

Yang C. ve diğ. (2005), elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle % 97.5 renk giderimi, % 95.1 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Bu yöntemde bu verimi alüminyum elektrodu kullanarak, pH 6'dan yüksek olduğunda, 1000 mg/L NaCl kullanıldığında ve 10 V akım verildiğinde elde edilmiştir.

2.5. Elektrokoagülasyon

2.5.1. Elektrokoagülasyonun genel esasları, avantaj ve dezavantajları

Kimyasal koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Bu amaçla uygun kimyasal maddeler (alum, demir sülfat vb.) ilave edilmektedir. Koagülasyon, kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması nedeniyle bir araya gelip yeterli Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi sonucu gerçekleşmektedir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaltılması ile sağlanmaktadır. Kimyasal koagülasyondan farklı olarak, elektrokoagülasyon prosesinde koagülan uygun anot materyalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Bu proseste yüklü iyon türleri ile anottan çözünmüş olan metal iyonları, metal hidroksit floklarını oluşturmaktadır. Ancak elektrokoagülasyonda oluşan flokların özellikleri kimyasal koagülasyon ile oluşan floklardan daha farklıdır. Elektrokoagülasyonda oluşan floklar daha az su bağlama eğilimindedir yani daha az su içeriğine sahiptirler. Floklar daha düşük dirence sahip olduklarından daha kolay filtre edilebilmektedirler (Woytowich, 1993; Mollah ve diğ., 2001).

Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle ardı ardına üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Mollah ve diğ., 2001);

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülan türlerinin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanmasıdır.

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır (Mollah ve diğ., 2001);

- Çözelti içinden geçen akım nedeniyle çözünen elektrotun çözünmesi ile meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanmaktadır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanmaktadır.

Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğe bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesini etkilemektedir. Diğer atıksu işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları aşağıda özetlenmektedir (Mollah ve diğ., 2001).

Elektrokoagülasyonun avantajları;

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirmektedir,
- Atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtılması sonucu renksiz, kokusuz ve berrak sular elde edilmektedir,
- Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilmekte ve susuzlaştırılabilmektedir. Çamur miktarı azdır,
- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte, daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağlı su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler,
- Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katı madde içermektedir. Bu suların tekrar

kullanılması durumunda düşük toplam katı madde seviyesi geri kazanım giderinin daha düşük olmasına katkıda bulunmaktadır,

- Elektrokoagülasyon prosesi en küçük kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptir çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırmaktadır,
- Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılmakta ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddelerin neden olabileceği ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi engellenmiş olmaktadır,
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilmekte ve daha kolay ayrılmaları sağlanabilmektedir,
- Elektrokoagülasyon hücresi içerisindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilmekte ve böylece daha az bakım gerektirmektedir,
- Elektrokoagülasyon prosesi, elektrik kullanımının yeterli olmadığı kırsal alanlarda üniteye eklenen güneş panelleri vasıtasıyla uygulanabilir.

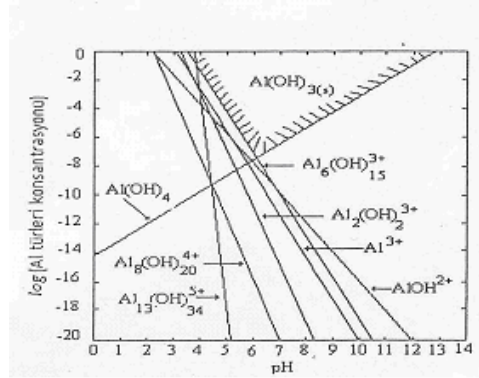
Elektrokoagülasyonun dezavantajları;

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

Elektrokoagülasyonda, en yaygın olarak demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlar ucuz, kolay temin edilebilir olmaları ve etkinliklerinin kanıtlanmış olması nedeniyle tercih edilmektedir (Chen ve diğ., 2000).

2.5.2. Alüminyum elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı alüminyum kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nın oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine bağlı olarak çeşitli komplekslerin oluşumuna yol açmaktadır (Benefield ve diğ., 1982).

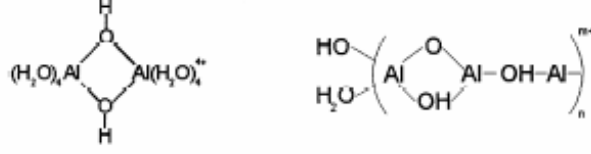


Şekil 2.3 : Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi
(Benefield ve diğ., 1982)

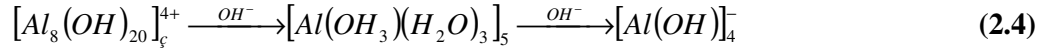
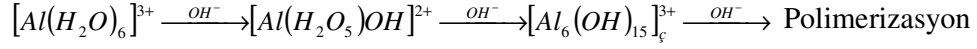
Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH'da Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ gibi türlerdir ve bunlar uygun pH değerlerinde önce $Al(OH)_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $Al_n(OH)_{3n}$ 'e polimerleşmektedirler (Mollah ve diğ., 2001);



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 olabilir. pE – pH denge diyagramının incelenmesi uygun koşullar altında üç değerlikli alüminyum hidrokso komplekslerinin oluşabileceğini göstermektedir. Örneğin, dimerik ve polimerik Al^{3+} hidrokso komplekslerinin yapısı Şekil 2.4'de gösterilmektedir (Mollah ve diğ., 2001).



Şekil 2.4 : Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Alüminyum Türleri
(Mollah ve diğ., 2001)



pH 4 - 7

alkali pH

Monomerik alüminyum türleri $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al(OH)_4]^-$

Polimerik alüminyum türleri: $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{12}]^{7+}$ ve $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$, dirler.

Monomerik hidroksitlerin oluşumu 10^{-4} saniye, dimerik hidroksitlerin oluşumu 1 saniye sürerken polimerik türlerin oluşumu için dakikalar gerekmektedir. $Al(OH)_{3(k)}$ amorfün çökmesi için saniyeden yıl mertebesine kadar değişebilen süre gerekirken $Al(OH)_{3(k)}$ kristalin çökmesi aylar hatta yıllarca sürebilmektedir (Rebhun and Lurie, 1993).

2.5.3. Demir veya paslanmaz çelik elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan demir elektrotların suda çözünmesiyle oluşturacağı demir(III) kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Fe^{3+} 'nın oluşturduğu hidroksi kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH'sına bağlı olarak demir komplekslerinin oluşumuna yol açmaktadır (Benefield ve diğ., 1982).

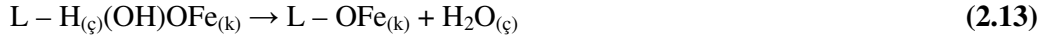
Katotta;



Toplam (net) reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve ardından koagülasyon vasıtasıyla atıksuları kirleticilerden ayıran $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{n}(\text{k})}$ akımda jel halinde bir süspansiyon oluşturmaktadır. Yüzey kompleksleşme esnasında, kirletici $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{n}(\text{k})}$ 'a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranmaktadır (Mollah ve diğ., 2001).



Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının ön hidrolizi su arıtımı için reaktif kümelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu oksihidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde geniş ölçüde yer bulmaktadır (Mollah ve diğ., 2001).

Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon vasıtasıyla, çözünmüş veya askıda katı maddeleri giderebilmektedir. Ancak Fe^{3+} iyonları hidrasyona uğrayabilmekte ve çözeltinin pH'ına bağlı olarak $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türleri asidik koşullarda bulunabilmektedir. Reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir (Mollah ve diğ., 2001).



Ayrıca alkali koşullar altında $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ iyonları da bulunabilmektedir. Bu nedenle anyonik ve katyonik türlerin elektrokoagülasyonu çözünen plaka/çubuk demir elektrot kullanımı ile mümkün olmaktadır (Mollah ve diğ., 2001).

Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin absorpsiyonu ve adsorpsiyonu literatürde geniş ölçüde yer almaktadır. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon ajanı olarak alüminyuma göre avantajı toksik etkisinin olmamasıdır (Mollah ve diğ., 2001).

2.5.4. Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler

2.5.4.1. Elektrolit konsantrasyonu

Elektrokoagülasyonun verimini arttırmak ve atıksuyun iletkenliğini istenilen seviyeye getirmek amacıyla sodyum nitrat, sodyum sülfat gibi inert tuzlar, NaCl, KBr gibi halojenli tuzlar ya da deiyonize su kullanılmaktadır. Bu ayarlama atıksuyun başlangıç pH'ında yaklaşık olarak 0,3 birim değişime neden olmaktadır (Koby ve diğ., 2003; Chen, 2004).

Potasyum klorürün elektrolit olarak kullanılması halinde boya molekülleri hızlı bir şekilde parçalanabilmekte ancak esas olarak hipoklorit nedeniyle yan reaksiyon ürünü olarak klorlu organik bileşiklerin oluşma ihtimali ortaya çıkmaktadır. İstenmeyen bu bileşiklerin oluşumunu engellemek için organik bileşiklerin tamamen mineralizasyonu sağlanmalıdır. Başka bir deyişle yeteri kadar uzun elektroliz zamanı gerekmektedir Sodyum nitrat, sodyum sülfat ve mangan sülfat gibi inert tuzların elektrokoagülasyon yöntemiyle indigo boyalardan kaynaklanan rengin gideriminde kullanılması gerek düşük renk giderme seviyeleri gerekse enerji tüketimi açısından yeterli olmadığı görülmüştür. Elektrokoagülasyonda sodyum meta – bisülfid (NaS_2O_5) kullanılması durumunda halojen içeren tuzlardan daha farklı bir mekanizma söz konusudur. Elektrik akımı S_2O_5 'in S_2O_4 'e dönüşümünü sağlamaktadır. S_2O_4 boya moleküllerini soluk sarı renkli leuco (ak) forma dönüştüren indirgen bir maddedir. Bu indirgen maddenin boya çözeltisine eklenmesi neredeyse anında bir renk giderimi ile sonuçlanmaktadır. Ancak bu yöntem organik madde içeriğinde bir azalma olmaması ve boya moleküllerinin daha basit bir yapıya dönüşmemesi nedeniyle etkili bulunmamaktadır. Ayrıca leuco form kolaylıkla renkli forma oksitlenebilmektedir (Fernandes ve diğ., 2004; Cameselle ve diğ., 2005).

Renk giderimi ve elektrik tüketimi açısından en iyi sonuçlar NaCl ile elde edilmektedir. Üstelik bu elektrolit boyama prosesinde kullanılması nedeniyle tekstil endüstrisi atıksularında genellikle bulunmaktadır. Sodyum klorür genellikle arıtılacak su ya da atıksuyun iletkenliğini artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Elektrik yükünün iletimindeki iyonik katkısının yanı sıra HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi anyonların olumsuz etkisini önemli ölçüde azaltmaktadır. Karbonat ya da sülfat iyonları elektrot yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturan kalsiyum veya magnezyum iyonlarının çökmesine yol açabilmektedir. Bu tabaka elektrotlar arasındaki

potansiyeli aniden artırmakta ve akım veriminde önemli bir azalmaya neden olmaktadır. Bu nedenle atıksu arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin işletilebilmesi için mevcut iyonlar arasında Cl^- miktarının % 20 olması tavsiye edilmektedir.

Sodyum klorür ilavesi iletkenliği artırması sebebiyle enerji tüketiminin azalmasına da yol açmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal olarak üretilen klorun dezenfeksiyonda etkili olduğu bilinmektedir (Chen, 2004; Cameselle ve diğ., 2005).

Atıksuyun iletkenliğinin artırılması enerji ve elektrot tüketimini azaltmaktadır. Sonuç olarak iletkenliğin artmasının yüksek proses verimi için arzu edilir bir durum olduğu söylenebilir (Koby ve diğ., 2003).

2.5.4.2. Akım yoğunluğu

Akım yoğunluğu, birim elektrot alanına düşen akım olarak tanımlanmaktadır. Proses hızını belirleyen bir parametredir. Elektrokoagülasyon sistemlerine sağlanan akım miktarı elektrotlardan salınan Al^{3+} ya da Fe^{2+} iyonlarının miktarını belirlemektedir. Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğer kütle 335,6 mg/(Ah), demir içinse bu değer 1041 mg/(Ah)'dır. Yüksek akım miktarı küçük elektrokoagülasyon ünitesi anlamına gelmektedir. Ancak akım çok arttırıldığı zaman elektrik enerjisinin suyun ısıtılmasında harcanma ihtimali ortaya çıkmaktadır. Daha önemlisi çok yüksek akım yoğunluğu akım veriminde önemli bir azalma ile sonuçlanabilmektedir. Elektrokoagülasyon sistemini bakım yapılmaksızın uzun bir süre işletebilmek için önerilen akım yoğunluğu, elektrot yüzeyinin periyodik temizliği için gerekli tespitler yapıldığı sürece, 20 – 25 A/m²'dir (Chen, 2004).

Optimum akım yoğunluğunun tam aralığı elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı yerin ekonomik ve coğrafik durumuna bağlıdır. Akım yoğunluğu arttığı zaman anot ve katottaki iyon üretim verimi de artmaktadır. Bu nedenle de çözeltideki flok oluşumu artmakta ve renk gideriminde gelişme olmaktadır (Daneshvar ve diğ., 2004).

Arıtılmış suyun kalitesi üretilen iyonların miktarına ya da akım ve zamanın çarpımı olan yük yüklemesine bağlıdır. Literatürde gerekli değerlerin olmaması durumunda akım yoğunluğu ya da yük yüklemesi deneysel olarak belirlenebilmektedir. Gerekli yük yüklemesi belirlenirken yük yüklemesinin kritik değeri göz önünde

bulundurulmalıdır. Yük yükleme bu kritik değere ulaştıktan sonra çıkış suyunda akım artışına bağlı olarak önemli bir iyileşme görülmemektedir (Chen, 2004).

2.5.4.3. pH

Genellikle ortamın pH'sı proses boyunca değişmektedir. Bu değişim elektrot materyalinin türüne ve başlangıç pH'ına bağlıdır. Alüminyum elektrot kullanıldığı zaman başlangıçta $\text{pH} < 8$ ise çıkış suyunda pH daha yüksek, $\text{pH} > 8$ ise çıkış pH'ı başlangıç pH'ından daha düşük olmaktadır. Demir elektrot kullanıldığında çıkış pH değeri başlangıç pH değerinden her zaman daha yüksek olmaktadır. Bu sonuçlar elektrokoagülasyon prosesinin özellikle alkali ortamda bir miktar tampon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, çözeltinin pH'ı düşük olduğu zaman pH'da bir artış meydana gelirken, çözeltinin pH'ı yüksek olduğunda pH'da bir düşüş meydana gelmektedir. Bu durum, elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarından birini oluşturmaktadır. (Chen, 2004; Daneshvar ve diğ., 2004; Koby ve diğ., 2003).

Asidik şartlardaki pH artışı katotlardaki hidrojen oluşumuna bağlanmaktadır. Katottaki bu reaksiyon aşağıdaki şekildedir;



Hidrojen oluşumunun yanı sıra anot yakınındaki $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşumu pH'da düşmeye yol açan H^+ açığa çıkmasına neden olmaktadır. Ayrıca oksijen oluşumu da yine pH düşmesine neden olmaktadır. Klor iyonlarının varlığında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir;



Dolayısıyla hidrojen oluşumu nedeniyle pH artışı yukarıdaki reaksiyonlar uyarınca H^+ açığa çıkmasıyla dengelenmektedir. Asidik koşullardaki pH artışı, Al^{3+} iyonlarının diğer anyonlarla oluşturduğu çökeltiler, H^+ açığa çıkan reaksiyonlarda dengenin sola kayması ve hidrojen kabarcıklanmasında CO_2 açığa çıkmasına

bağlanmaktadır. Al(OH)_3 yüksek pH'larda amfoterik metal hidroksit özelliği nedeniyle mevcut OH^- iyonlarıyla reaksiyona girerek ortamın pH'sını düşürmektedir.



Akım verimi ve metal hidroksitlerin çözünürlüğü atıksu ya da suyun pH'sının elektrokoagülasyon üzerindeki etkilerini yansıtmaktadır. Genellikle alüminyum akım veriminin asidik ya da bazik şartlarda nötral şartlara göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Arıtma performansı kirleticinin yapısına bağlıdır ve en iyi kirletici giderimi pH 7.0 civarında gerçekleşmektedir. Ancak enerji tüketimi iletkenliğin değişimi nedeniyle nötral pH'da daha fazladır. İletkenlik yüksek olduğu zaman pH etkisi önemli olmamaktadır (Chen, 2004).

Alüminyum elektrot kullanılması durumunda kirletici giderme verimlerinin nötr pH civarında en iyi olduğu bilinmektedir. Tekstil baskı ve boyama işlemlerinden oluşan atıksularının elektrokoagülasyonla arıtımında demir elektrot kullanıldığı zaman alkali ortamda daha iyi KOİ ve renk giderimi elde edilmektedir (Chen, 2004).

Kim ve diğ. (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. Deneysel çalışmada KOİ 'si 500-600 mg/L olan reaktif boyarmadde numuneleri ile KOİ 'si 1400-1500 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 $\text{Al(OH)}_{3(k)}$ 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 yavaş 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.

2.5.4.4. Sıcaklık

Elektrokoagülasyon yüz yıldan uzun bir zamandır bilinmesine rağmen sıcaklığın bu yöntem üzerindeki etkisi çok fazla araştırılmamıştır. Ancak elektrokoagülasyon reaksiyon hızı da diğer kimyasal reaksiyonlar gibi çözeltinin sıcaklığı arttıkça zaman

artmaktadır. Sıcaklık 27 °C'yi geçtiği zaman üretilen iyonların hareketi oldukça artmakta ve bu iyonların yumaklaşma ve metal hidroksit flokları oluşturma şansı azalmaktadır. Sonuç olarak da proses veriminde azalma gözlenmektedir (Daneshvar ve diğ., 2004, Chen, 2004).

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

2.5.4.5. Elektrot materyali

Uygun elektrot materyalinin seçimi için aşağıdaki faktörler dikkate alınmaktadır (Scott, 1995).

- Uygun elektrokatalitik ve elektrokimyasal özellikler
- Kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık
- Fiziksel ve termal kararlılık
- Uygun fiziksel form ve imal
- İyi elektrik iletkenliği
- Düşük aşırı gerilim
- Çevresel uygunluk
- Düşük maliyet

Elektrokoagülasyonda en yaygın olarak demir, çelik ve alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlar ucuz, kolay temin edilebilir olmaları ve etkinliklerinin kanıtlanmış olması nedeniyle tercih edilmektedir (Chen ve diğ., 2000).

Demir ya da elik elektrot kullanılması durumunda kirletici maddelerin metal hidroksitlere adsorbsiyonuna ilaveten anotta kısmi direkt oksidasyon ve katotta indirgenme gerçekleşmektedir. Alüminyumun çözeltiye tekli değerklik durumunda girmesi nedeniyle alüminyum elektrodlar indirgen aracı olarak davranamazlar. Demir elektrodlardan çözeltiye demir (II) iyonları salındığı için indirgen aracı olarak davranabilmektedir. elik elektrodlar özellikle Ca^{2+} ve Mg^{2+} konsantrasyonlarının yüksek olması durumunda tercih edilmektedir (Chen ve diğ., 2000; Reife and Freeman, 1996).

2.5.4.6. Elektrotlar arası mesafe

Elektrotlar arası mesafe, elektrokoagölasyon üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte elektrotlar arası mesafe arttığı zaman proses verimi de az miktarda artmaktadır. Bu değışim muhtemelen elektrostatik etkilerin elektrotlar arası mesafeye bağı olması nedeniyle meydana gelmektedir. Bu mesafe arttığı zaman üretilen iyonların hareketi yavaşlamakta ve flok oluşturma ihtimalleri artmaktadır. Ayrıca bu floklar daha fazla boya adsorplama yeteneğine sahiptir (Daneshvar ve diğ., 2004).

2.5.4.7. Reaksiyon süresi

Elektroliz süresince pozitif elektrot anodik reaksiyonlara maruz kalırken katodik reaksiyonlar negatif elektrotta meydana gelmektedir. Elektrotlardan salınan iyonlar partiküllerin yüklerini nötralize etmekte ve böylece koagölasyon başlamaktadır. Elektroliz süresinin artması durumunda iyon konsantrasyonunda ve iyonların hidroksit floklarında artış meydana gelmektedir (Daneshvar ve diğ., 2004).

2.6. Boyalar ve Gerçek Tekstil Atıksularıyla Yapılan Elektrokoagölasyon alışmaları

Literatürde çok çeşitli tekstil boyaı ve gerçek tekstil atıksularıyla gerçekleştirilmiş elektrokoagölasyon çalışmalarına rastlanmasına karşın, boya banyo atıksularıyla yapılmış elektrokoagölasyon çalışması görölmemektedir.

2.6.1. Boyalar ile yapılan elektrokoagülasyon çalışmaları

Koby ve diğ. (2006), Levafix Orange E3 GA reaktif boya çözeltisinin alüminyum elektrotlar kullanarak yaptıkları elektrokoagülasyon çalışmasında renk giderimini incelemişlerdir. Renk giderim verimi ve maliyet için elektrot ve enerji gereksinimine başlangıç pH'sı , iletkenlik, akım yoğunluğu, başlangıç boya konsantrasyonu ve reaksiyon süresi parametrelerinin etkisine bakılmıştır. Uygulanan akım yoğunluğunun 100'den 250 A/m²'ye artması ile renk giderim veriminde önemli bir değişim olmadığı, bu yüzden iyi bir renk giderimi için 100 A/m² akım yoğunluğunun yeterli olduğu saptanmıştır. Yüksek akım yoğunluklarında alüminyumun anodik çözünmesi arttığından kirletici giderimi için önemli miktarda çökelti oluştuğu ve bunun yanında kabarcık oluşum hızı arttığından ve artan akım yoğunluğu ile kabarcık boyutu küçüldüğünden H₂ flotasyonu ile kirletici gideriminde iyi bir verim elde edildiği sonucuna varılmıştır. pH 3 ile 9 arasındaki pH artışı sırasında renk giderim veriminin yavaş bir şekilde azaldığı, pH 9'un üzerindeki pH'larda ise hızlı bir şekilde düştüğü görülmüştür. Maksimum renk giderimi pH 3'de % 99.9 olarak, minimum renk giderimi ise pH 11'de % 76.6 olarak elde edilmiştir. İletkenlik için çözeltiye NaCl elektrolit olarak ilave edilmiştir. 250-4000 µS/cm aralığında artan iletkenlik ile renk giderim veriminde ve pil voltajında bir düşüş saptanmıştır. Bu renk giderimindeki düşüş de sulu ortam iletkenliğinin değişmesi sonucu iyonik güçteki değişimle açıklanmıştır. İletkenliğin artması ile enerji tüketiminin 102 kW saa/kg boyadan 13.3 kW saat/kg boyaya düştüğü, elektrot tüketiminin ise iletkenliğin değişmesi ile 1.93 ile 2.20 kg Al/kg boya arasında değiştiği tespit edilmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun 100'den 500 mg/L'ye arttırılması ile renk giderim veriminin % 99.6 dan % 88'e doğru lineer bir düşüş gösterdiği saptanmıştır. Bunun nedeni de yüksek boya konsantrasyonlarında ortamda yeterli miktarda alüminyum hidroksit floklarının bulunmaması olarak açıklanmıştır. Boya konsantrasyonundaki artış ile enerji tüketiminde 98'den 23 kW saat/kg boyaya, elektrot tüketiminde 4.7'den 1.1 kg Al/kg boyaya düştüğü görülmüştür. Çalışma sonucunda akım yoğunluğu 100 A/m², reaksiyon süresi 12 dakika ve başlangıç pH'sı 6.4 olduğu optimum koşullarda % 95 renk giderimi elde edilmiştir.

Mollah ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada Orange – II (Acid Orange 7) azo boyarmaddesinin çözünen demir elektrot ve NaCl elektroliti kullanılan elektrokoagülasyon prosesi ile ayrışması üzerine elektrolit konsantrasyonu, boya

konsantrasyonu, akım yoğunluğu, pH, akım hızı, boya çözeltisinin geri devir sayısı gibi işletme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda, 4 adet hücre oluşturan 5 adet paralel demir elektrot içeren yukarı akışlı hücre, DC güç kaynağı, besleme pompasından oluşan elektrokoagülasyon sistemi kullanılmıştır. Optimum koşullarda % 98.5 renk giderimi sağlanmıştır. Aynı akım hızında sisteme birçok kez geri devredilen atıksuda maksimum arıtım verimi ilk arıtma sonucu elde edilmiştir. Giderim verimi; başlangıç pH'sı, elektrolit konsantrasyonu, boya konsantrasyonu, akım yoğunluğu, akım hızı ve boya çözeltisinin geri devrine bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca yüksek arıtma veriminin elektrokoksiasyonda da olduğu gibi sistemde üretilen maghemite ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) ve magnetite (Fe_3O_4) içeren koagülasyon nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Aynı zamanda, çalışmada kullanılan elektrokoagülasyon reaktörünün dizaynı ve işletmesinin basit ve tekstil atıksularının elektrokoagülasyonu için potansiyel olarak uygulanabilir ve ekonomik olduğu belirtilmiştir.

Do ve Chen (1994) tarafından demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile Drimarene Discharge X – 3GL reaktif azo ve Samaron Yellow dört adet dispers azo boyalarından kaynaklanan rengin giderimi üzerine yaptıkları çalışmada en iyi renk giderimi başlangıç pH değeri 3 – 9, karıştırma hızı 200 rpm 'de gerçekleştirilmiştir. Demir ve alüminyum elektrotlar ile reaktif boya gideriminde, boya konsantrasyonu artışına bağlı olarak giderme veriminin değişmediği görülürken, dispers boya konsantrasyonu artışında demir elektrot kullanılması halinde renk giderme veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmektedir.

Daneshvar ve diğ. (2004), tarafından yapılan çalışmada azo boyası içeren (Acid Red 14) bir çözeltinin elektrokoagülasyon yöntemiyle farklı elektrot bağlantılarının etkileri renk giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Birkaç elektrotlu elektrokoagülasyon yönteminin basit bir elektrokimyasal pilden çok daha etkili olduğu bulunmuştur. Elektrokoagülasyonda ise tek kutuplu elektrotların çift kutuplu elektrotlara göre renk gideriminde çok daha yüksek bir verime sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca tek kutuplu elektrotlarda seri bağlantının paralel bağlantıdan daha etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Golder ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada Methylene Blue (MB) ve Eosin Yellowish (EY) boya çözeltilerinin hafif çelik elektrot kullanılan kesikli bir elektrokoagülasyon sisteminde arıtılması araştırılmıştır. Kinetikler üzerine çalışılmış

ve her iki boyanın konsantrasyonlarındaki azalmanın birinci derece hız kinetiğine uyduğu gösterilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesi süresince MB ve EY için sırasıyla % 87 ve % 78 KOİ giderimine tekabül eden oluşan çamur miktarları 0.22 ve 0.3 kg/m³ olarak bulunmuştur. Ayrıca 1.5 kWh/m³ enerji tüketimi MB boyarmaddesinden kaynaklanan KOİ’de % 89 azalma sağlarken EY boyarmaddesinden kaynaklanan KOİ’de % 74 azalma sağladığı belirlenmiştir. MB ve EY boyarmaddelerinin hafif çelik elektrot kullanılan elektrokoagülasyon sistemi ile arıtılmasında 5 ve 10 dakikalık elektroliz süresinin yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Kim ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada dispers ve reaktif boyaların sürekli elektrokoagülasyon sisteminde arıtılması üzerine akım yoğunluğu, elektrot sayısı, elektrolit konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe, boya konsantrasyonu, çözelti pH’ı, akım hızı gibi işletme parametrelerinin etkisi ve bu işletme parametrelerinin enerji tüketimi açısından etkileri de araştırılmıştır.

2.6.2. Gerçek tekstil atıksuları ile yapılan elektrokoagülasyon çalışmaları

Can ve diğ. (2005) tarafından tekstil atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması üzerine yapılan çalışmada PAC ya da alum gibi kimyasal koagülan ilavesinin KOİ giderimine etkisi araştırılmış ve elektrik enerjisi, elektrot ve kimyasal madde tüketimi bakımından işletme maliyeti analizi gerçekleştirilmiştir. pH 5.5’de yürütülen klasik jar test deneyinde PAC ve alüminyum kimyasal koagülan olarak kullanıldığında % 78 KOİ giderimi elde edilirken, elektrokoagülasyonda ise 100 A/m² akım yoğunluğu, 10 dakika reaksiyon süresi ve tekstil atıksularının orjinal pH’sında (pH 6.90) % 50 KOİ giderimi elde edilmiştir. Daha yüksek verim elde edebilmek için pH’nın başlangıçta düşürülmesi ve elektrokoagülasyon süresince pH 6’dan düşük olması gerektiği belirtilmiştir. Ancak atıksuya başlangıçta PAC ya da alum gibi bir kimyasal koagülan ilavesi birleştirilmiş (combined) elektrokoagülasyon için daha uygun bulunmuştur. Birleştirilmiş elektrokoagülasyonda; PAC ile başlangıçta ilave edilen ve elektrokimyasal olarak üretilen alüminyum miktarına bağlı olarak KOİ giderim hızında ve veriminde alumina göre daha iyi sonuçlar elde edilirken işletme maliyeti açısından bu iki tuzun verimleri aynı bulunmuştur. Alüminyumun başlangıçta atıksuda bulunması çözünen organik bileşikler ve partikülleri adsorblayan daha fazla sweep flok oluşumuna yol açmıştır. Bu şekilde

elektrokoagülasyonun performansı ve hızı geliştirilmiş ve enerji tüketimi azalması işletme maliyetinde önemli bir düşüş sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.

Bayramoğlu ve diğ. (2004) tarafından bir tekstil atıksuyunun alüminyum ve demir elektrot kullanarak yaptığı elektrokoagülasyon deneyinde işletme süresinin prose verimine etkisini sabt akım yoğunluğunda (100 A/m^2) incelemiştir. Etkili bir KOİ ve renk giderim verimi elde etmek için alüminyum elektrotlarla 15 dakika yeterli iken, demir elektrotlarla 10 dakika reaksiyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Diğer yandan akım yoğunluğu ile reaksiyon süresinin proses performansında benzer etkiler göstermesi nedeniyle bu iki değişkenin bir arada ifade edilebileceği sonucuna varılmıştır. ortaya çıkan bu yeni değişken yük yükleme (suyun birim hacmi veya kütlesi başına Faraday) olarak ifade edilmiştir.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Sentetik dispers boya banyo atıksuyu

Bu çalışmada kullanılan boya banyosu üç farklı dispers boyar maddeden (Rubin GERN, Yellow Brown CERN ve Blue T2G) ve iki yardımcı kimyasaldan (Avolan dispergator ve Asetik Asit) oluşmaktadır. Yardımcı kimyasal maddelerden dispergator dispers boyalar suda çözünmediğinden dolayı suda homojen bir dağılım sağlaması ve elyafların homojen bir şekilde boyanması amacıyla, asetik asit ise boya banyosunun pH değerini belli bir aralıkta (3-4) sabit tutabilmek, başka bir deyişle pH tamponu görevinde boya banyosuna ilave edilmektedir. Boya banyosunun hazırlanmasında kullanılan yardımcı kimyasal maddeler olan dispergator ve asetik asit boya banyosunun KOI içeriğinin yaklaşık % 80-90'nını (dispergator için $KOI_0 = 1000-1200$ mg/L, asetik asit için $KOI_0 = 1500$ mg/L, boyalar için $KOI_0 = 200-300$ mg/L) oluşturmaktadır. Boya banyosunun bileşimi ve özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir. Sentetik dispers boya banyosu, aşağıdaki tabloda verilmekte olan konsantrasyonlara göre boyarmadde ve yardımcı kimyasal maddelerin distile suda çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Tablo 3.1: Dispers Boya Banyo Bileşimi

Boyar Madde	Boya Yapısı	Konsantrasyon (mg/L)
Rubin GERN	Azo	25
Yellow Brown CERN	Azo	35
Blue T2G	Metal kompleks azo	30
BoyaYardımcı Kimyasalı	Fonksiyonu	Konsantrasyon (mg/L)
Avolan dispergator	Dağıtıcı ve yüzey aktif madde	1000
Asetik asit	pH tamponlayıcı	1500

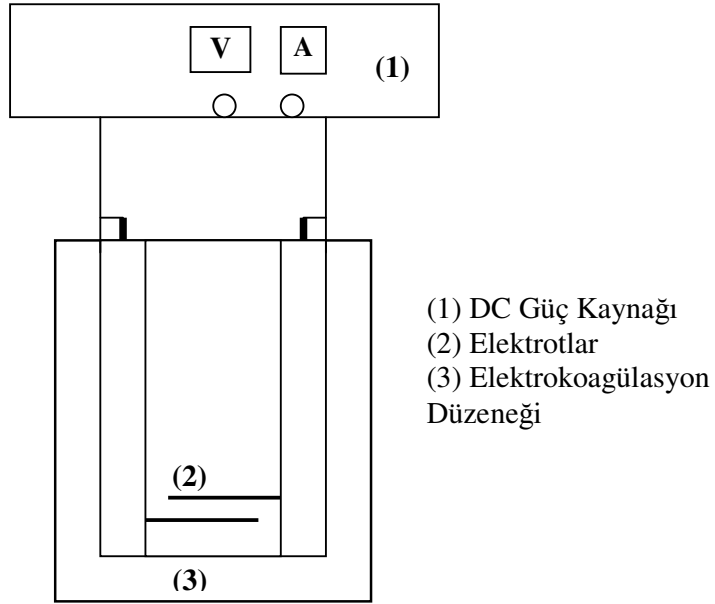
3.2. Deneysel Çalışma Düzenekleri

3.2.1. Koagülasyon deney düzeneği

Koagülasyon deneyleri 6 adet karıştırıcılı (9 hız kademeli; 10 - 200 rpm) Velp Scientifica marka FC6S model jar test kullanılarak yürütülmüştür. Jar test, 1000 mL hacme sahip cam beherlerde 500 mL'lik dispers boya banyo numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Elektrokoagülasyon deney düzeneği

Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital bir Maksimel Proffesional Systems UPS 023 marka (0 – 20 V gerilim ve 0 – 60 A akım ayarlı) doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde 1500 mL kapasiteli ve 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, 28.3 cm yüksekliğinde cam ve polietilen malzemeden yapılmış bir reaktör kullanılmıştır. Reaktörde 6 adet paralel bağlı monopolar elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Elektrokoagülasyon Düzeneği (Reaktör: yüksekliği = 28.3 cm; genişliği = 12.5 cm; uzunluğu = 34.3 cm; Elektrot uzunluğu = 11.9 cm; elektrotlar arası mesafe = 3 mm; elektrot çapı = 1.02 cm)

Elektrotlar reaktör tabanına yatay olarak 3 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup tamamen çözeltiye batmış durumdadır. Elektrot materyali olarak 11.9 cm

uzunluğunda, 1.02 cm çapında 44.84 cm² aktif yüzey alanına sahip alüminyum ve 304 (SS) paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır.

Elektrokoagülasyon düzeneğinin iç kısmı 316 SS malzemeden, dış kısmı ise kimyasallara dayanıklı polietilen (P.E 1000) malzemesinden yapılmıştır.

3.3. Deneysel Prosedürler

3.3.1. Koagülasyon deneyleri

Koagülasyon için pH, literatürde demir(II) sülfat (FeSO₄.7H₂O) ve demir(III) klorür (FeCl₃.6H₂O) ve alum (Al₂(SO₄)₃.14H₂O) için verilen optimum pH değerlerine (sırası ile pH 9.5, 7.5 ve 7.0) orion marka model pH metre ile ayarlanmıştır (Mo ve diğ., 2007; Joo ve diğ., 2007). Daha sonra koagülanlar 200-2000 mg/L aralığında 500 mL sentetik dispers boya banyosuna dozajlanmıştır.

500 mL boya banyosuna koagülanlar dozajlanıp, sonra pH ölçülüp koagülana uygun pH'ya ayarlanmıştır. Koagülasyon deneyleri için 2 dakika 150 rpm'de hızlı karıştırma, daha sonra 20 dakika 30 rpm'de yavaş karıştırma yapılmıştır. Koagülasyonun sonunda boya banyosunun pH'sı koagülana uygun pH aralığına ayarlanıp numuneler çökelti floklarının oluşması için 1 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda üst fazdan KOİ ve renk (absorbans) ölçümleri için numune alınıp doğrudan ölçümler yapılmıştır.

3.3.2. Elektrokoagülasyon deneyleri

Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil 3.1'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğunun ve başlangıç pH'sının proses verimi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla alüminyum elektrotlar ile,

- 750 – 3000 mg/L aralığında değişen elektrolit (NaCl) konsantrasyonlarında (sabit akım yoğunluğu ve başlangıç pH'sında)
- 9-87 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında (sabit elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç pH'sında)

- pH 3.5 – 11.5 aralığında (sabit akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonunda)

Paslanmaz çelik elektrotlar ile,

- 750 – 3000 mg/L aralığında değişen elektrolit konsantrasyonlarında (sabit akım yoğunluğu ve başlangıç pH'sında)
- 9-87 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında (sabit elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç pH'sında)
- pH 3.5 – 11.5 aralığında (sabit akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonunda)

Alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlar yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri ise,

- 1000– 3000 mg/L aralığında değişen elektrolit (NaCl) konsantrasyonlarında (sabit akım yoğunluğu ve başlangıç pH'sında)
- 9-55 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında (sabit elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç pH'sında)
- pH 3.5 – 11.5 aralığında (sabit akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonunda)

deneyler yürütülmüştür.

Elektrokoagülasyon deneylerinde 1500 mL numune kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon reaktörüne pH ayarlaması yapılmış ve belirli miktarda elektrolit konsantrasyonuna sahip numunenin konulmasından sonra güç kaynağı üzerinde istenilen akım ve voltaj ayarlaması yapılarak deneyler alüminyum ve paslanmaz çelik- alüminyum hibrit elektrotlar için 30 dakika, paslanmaz çelik elektrotlar için 60 dakika işletme süresinde yürütülmüştür. Zamana bağlı olarak alınan numunelerin pH ölçümleri yapılmış ve kullanılan elektrot türüne bağlı olarak demir ve alüminyum çöktürmesi için uygun pH aralığına H₂SO₄ ve NaOH kullanılarak getirilmiştir. Numuneler 1 saat kadar çökmeye bırakılmıştır ve daha sonra üst fazdan renk ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. Sadece paslanmaz çelik elektrotlarla yapılan deneylerde renk ölçülemediği için numuneler 0,45 µm membran filtreden süzülerek renk ölçümleri yapılmıştır. Bunun nedeni flokların kendiliğinden çökmemesi veya zor

ökmesi nedeniyle absorbands ölçümlerinin yapılamamasıdır. Elektrokoagölasyon işlemleri sonunda oluşan çamur miktarı, çözelti çamur karışımına uygulanan AKM ölçümü ile belirlenmiştir. Her deneyden sonra reaktör ve elektrotlar deney süresince oluşan çökeltilerin temizlemesi için % 50’lik nitrik asit çözeltisinde 2 – 4 dakika arasında bekletilmiş ve daha sonra su ile temizlenmiştir.

3.3.3. Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri

Tablo 3.2’de bileşenleri verilen stok sentetik evsel atıksu çözeltisi (SEA) belli oranlarda seyreltilerek arıtılmamış ve alüminyum, paslanmaz çelik ve paslanmaz çelik-alüminyum (hibrit) elektrotları kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagölasyon deneyleri sonucunda elde edilen atıksu numuneleri ile karıştırılarak (alüminyum elektrotlar için deneysel koşullar: ilk pH = 7.0; akım yoğunluğu = 44 mA/cm²; NaCl konsantrasyonu = 2500 mg/L; t = 30 dak., paslanmaz çelik elektrotlar için deneysel koşullar: ilk pH = 7.0; akım yoğunluğu = 44 mA/cm²; NaCl konsantrasyonu = 2000 mg/L; t = 60 dak., paslanmaz çelik-alüminyum elektrotları için seçilen deneysel koşullar: ilk pH = 7.0; akım yoğunluğu = 44mA/cm²; NaCl konsantrasyonu = 1000 mg/L; t =30 dak.) biyolojik arıtılabilirlik deneyleri için istenilen KOİ değerine getirilmiştir.

Tablo 3.2: Biyolojik Arıtılabilirlik Deneylerinde Kullanılan Sentetik Evsel Atıksu Stok Çözeltisinin Bileşenleri (ISO 8192, 1986).

Bileşen	Konsantrasyon (g/L)
Pepton	16
Et Ekstraktı	11
Üre	3.0
NaCl	0.7
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.4
MgSO ₄ .7H ₂ O	0.2
K ₂ HPO ₄	2.8
Toplam KOİ = 30,000 mg/L	

Ayrıca, sentetik evsel atıksuyun pH’sını tamponlamak ve bazı makronütrientlerin sağlanması için “Çözelti A” ve “Çözelti B” olarak adlandırılan çözeltiler (O’Connor, 1972) sırası ile 3 mL/L ve 6 mL/L oranında atıksu karışımına ilave edilmiştir.

Ham ve elektrokoagölasyona tabi tutulan sentetik dispers boya banyosu ile yürütölen biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde hidrolik bekletme süresi 24 saat olarak seçilmiştir ve heterotrof biyokütle olarak SEA’ya 4 hafta boyunca aktime edilmiş

aktif çamur kullanılmıştır. Deneylerde $KOİ_0/UAKM$ oranını $0.18 \text{ mgL}^{-1} KOİ/\text{mgL}^{-1} UAKM$ civarında sabit tutmak üzere UAKM ortalama 5100 mg/L 'ye ayarlanmıştır. İlk $KOİ$ değeri ise gerçek boyahane atıksuyunun bileşimi göz önünde bulundurularak sentetik dispers boya banyosundan hacimsel olarak % 20-40, SEA'ndan % 80-60 oranında bir karışım hazırlanarak ayarlanmıştır (atıksu karışımının $KOİ$ değeri = $1000 \pm 100 \text{ mg/L}$).

3.4. Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler ($NaOH$, H_2SO_4 vb.) Merck ve Fluka'dan temin edilmiştir.

3.5. Analitik Yöntemler

3.5.1. Renk

Ham (arıtılmamış) ve ön arıtılmış numunelerde renk, $350 - 900 \text{ nm}$ dalga boyu aralığında çalışan Pharmacia KB – Novaspec II model bir kolorimetre yardımı ile sarı, kırmızı ve mavi renklere karşılık gelen 436 , 525 ve 620 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Renk ölçümleri 1 cm genişliğindeki cam küvetlerde gerçekleştirilmiştir. Söz konusu dalga boyları Alman yönetmeliklerinde (Gaehr ve diğ., 1994) renk parametresi deşarj standartları göz önüne alınarak seçilmiştir.

3.5.2. $KOİ$

Tüm numunelerin $KOİ$ ölçümleri ISO 6060 (1986) prosedürüne göre titrimetrik açık reflaks metodu ile yapılmıştır.

3.5.3. pH

Dispers boya banyo atıksuyunun ön arıtımı sırasında pH değişimi, 0.01 duyarlılığa sahip Orion marka pH metre ile ölçülmüştür. Aynı pH metre kullanılarak seçilen proseslerin ilk pH değerleri de ayarlanmıştır.

3.5.4. Askıda Katı Madde (AKM)

Koagülasyon ve elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda oluşan $Fe(OH)_3$ ve $Al(OH)_3$ çamurunun belirlenebilmesi amacı ile AKM konsantrasyonu Standart

metotlara (APHA, 1998) göre Millipore marka AP40 (1.2 µm) filtre kullanımı ile tespit edilmiştir. Ayrıca biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde de AKM ve UAKM tayini için Millipore marka AP40 filtreler kullanılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Koagülasyon Deneyleri

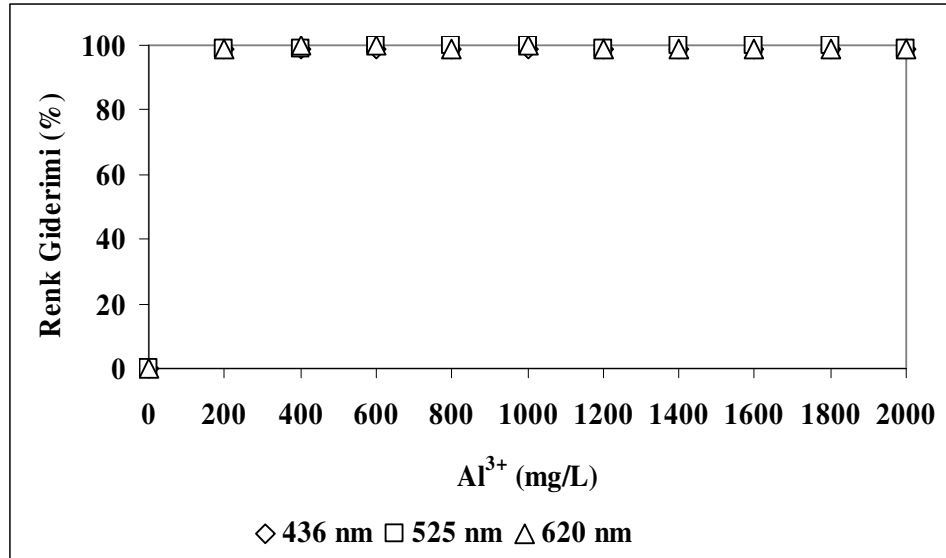
Sentetik dispers boya banyosu atıksuyu ile yürütülen koagülasyon deneylerinde alum (alüminyum sülfat), demir(II) sülfat ve demir(III) klorür kullanılarak optimum koagülan dozlarının belirlenmesi amacıyla koagülan dozunun KOİ ve renk giderimleri üzerine etkisi ve çamur miktarı belirlenmiştir.

4.1.1. Alum ile yürütülen deneyler

Alum (Al_2SO_4) $_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ile yürütülen koagülasyon deneyleri koagülanın alüminyum hidroksit formunda çökmesini sağlamak amacıyla boya banyolarının pH'ları uygun pH aralığına (pH 6.5 – 7.0) getirilerek yürütülmüştür. Koagülan dozu olarak 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 ve 2000 mg/L değerleri seçilmiştir.

4.1.1.1. Renk giderimi

Şekil 4.1'de koagülan dozunun renk giderimi üzerine etkileri gösterilmektedir.

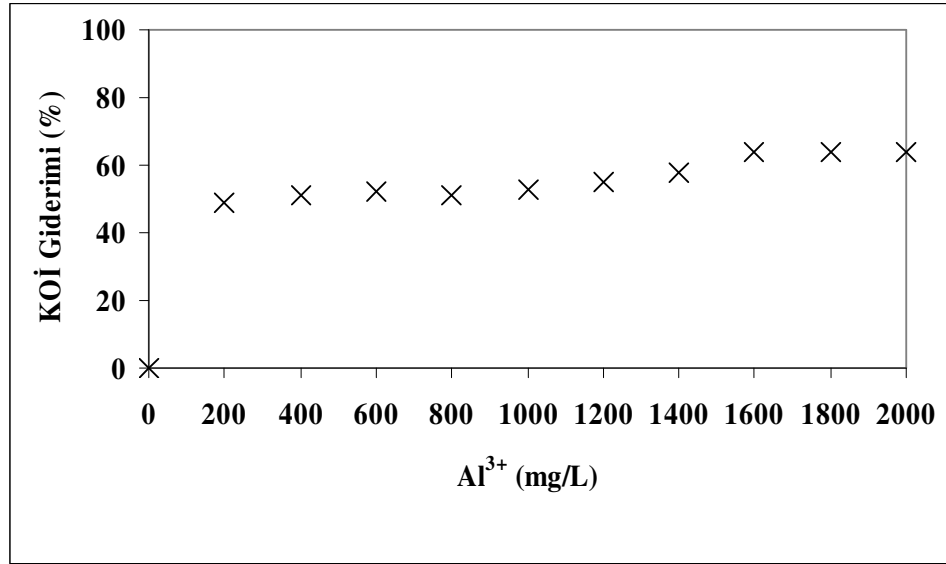


Şekil 4.1 : Al^{3+} Konsantrasyonunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 1.364 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1.487 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.975 \text{ cm}^{-1}$)

Bunun yanında renk gideriminin de koagülan dozuna bağlı olmadan en düşük dozda bile % 100 bir verim elde edilmiştir.

4.1.1.2. KOİ giderimi

Şekil 4.2’de alum ile yapılan koagülasyon deneyleri sonucunda alum dozunun KOİ giderimi üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.2 : Al³⁺ Konsantrasyonunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (KOİ₀ = 3135 mg/L)

Şekil 4.2’den de görüldüğü üzere koagülan konsantrasyonunun artması KOİ gideriminde önemli bir artışa neden olmamaktadır. Joo ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada yüksek reaktif boya konsantrasyonuna sahip tekstil atıksularının ve reaktif boya banyolarının alum ve demir tuzu kullanılarak yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneylerinde benzer giderim verimleri elde edilmiş ve inorganik koagülan dozunun KOİ giderim verimini önemli ölçüde arttırmadığı bulunmuştur. KOİ gideriminde ise en iyi sonuç 1600 mg/L koagülan dozunda % 60 verim elde edilmiştir.

Alum ile yapılan koagülasyon deneyleri sonucunda en iyi koagülan dozunda (1600 mg/L alum) 495 mg/L alüminyum hidroksit çamuru oluşmuştur.

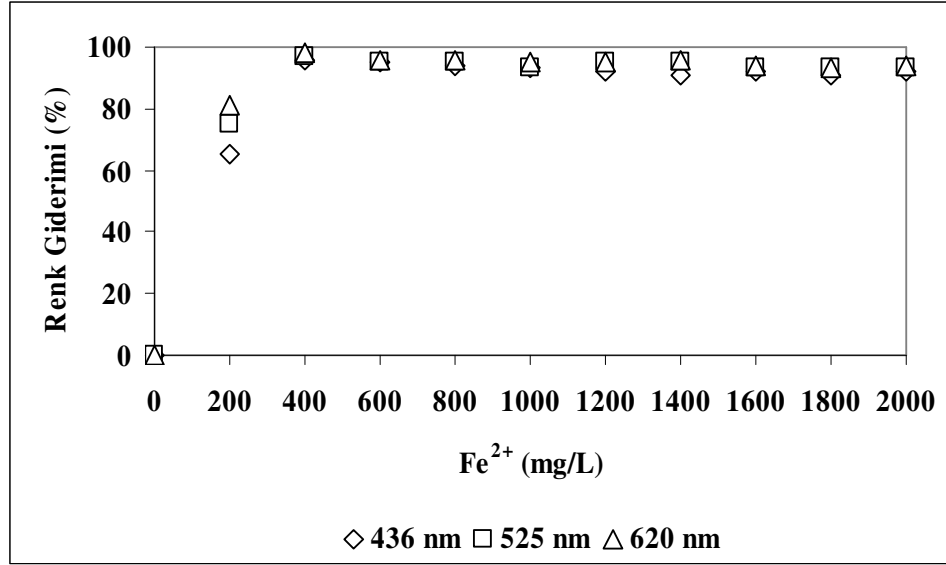
4.1.2. FeSO₄.7H₂O ile yürütülen deneyler

FeSO₄.7H₂O ile yürütülen koagülasyon deneyleri koagülanın demir(II) hidroksit formunda çökmesini sağlamak amacıyla boya banyolarının pH’ları uygun pH

aralığına (pH 9.0 – 9.5) getirilerek yürütülmüştür. Koagülan dozu olarak 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 ve 2000 mg/L değerleri seçilmiştir.

4.1.2.1. Renk giderimi

Şekil 4.3’de koagülan dozunun renk giderimi üzerine etkileri gösterilmektedir.



Şekil 4.3 : Fe²⁺ Konsantrasyonunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 1.364 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1.487 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.975 \text{ cm}^{-1}$)

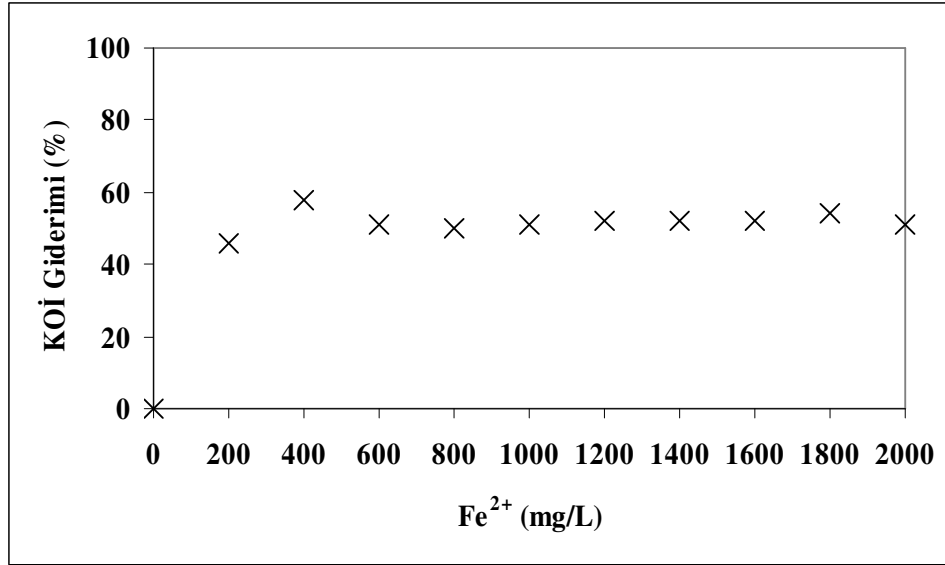
Şekil 4.3’e göre demir(II) sülfat ile yapılan koagülasyon deneylerinde renk giderimi 200 mg/L koagülan dozu dışında diğer koagülan dozlarında iyi bir verim göstermektedir. Renk giderim veriminin koagülan dozuna bağlı olmadığı görülmektedir. Renk giderim verimleri % 93-98 oranında elde edilmiştir. en iyi koagülan dozu olan 400 mg/L’de % 98 renk giderim verimi elde edilmiştir.

4.1.2.2. KOİ giderimi

Şekil 4.4’de demir(II) sülfat koagülanıyla yapılan koagülasyon deneyleri sonucunda oluşan KOİ giderim verimleri görülmektedir.

Şekil 4.4’den de görüldüğü üzere koagülan konsantrasyonunun artması KOİ gideriminde önemli bir artışa neden olmamaktadır. Demir(II) sülfat ile yürütülen koagülasyon deneylerinde en iyi KOİ giderimi de 400 mg/L koagülan dozunda % 60 verim elde edilmiştir.

En iyi koagülan dozu olan 400 mg/L’de demir(II) hidroksit çamuru 755 mg/L elde edilmiştir.



Şekil 4.4 : Fe²⁺ Konsantrasyonunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (KOİ₀ = 3105 mg/L)

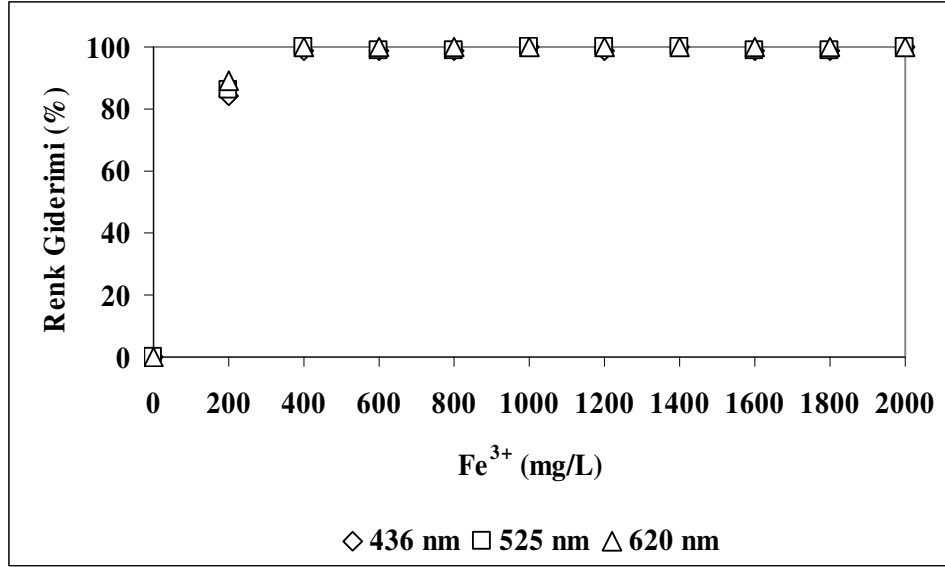
4.1.3. FeCl₃.6H₂O ile yürütülen deneyler

FeCl₃.6H₂O ile yürütülen koagülasyon deneyleri koagülanın demir(III) hidroksit formunda çökmesini sağlamak amacıyla boya banyolarının pH’ları uygun pH aralığına (pH 7.0 – 7.5) getirilerek yürütülmüştür. Koagülan dozu olarak 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 ve 2000 mg/L değerleri seçilmiştir.

4.1.3.1. Renk giderimi

Şekil 4.5’de koagülan dozunun renk giderimi üzerine etkileri gösterilmektedir.

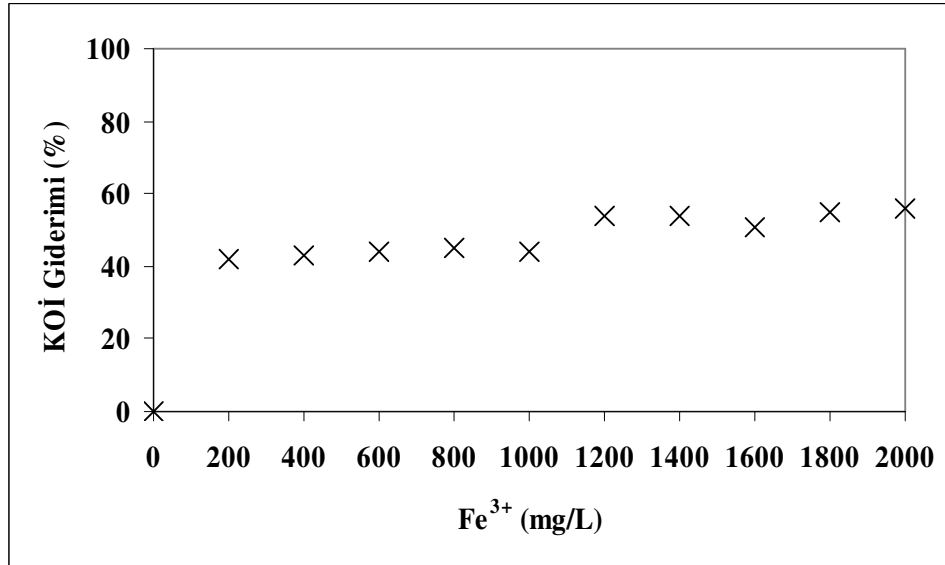
Renk gideriminde demir(III) klorür ile 400 mg/L dozajdan itibaren % 100 bir giderim elde edilmiştir. Diğer koagülanlar ile karşılaştırıldığında renk gideriminde her üç koagülanın da dispers boya banyolarının renk giderimi üzerinde iyi bir verim elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.5. : Fe^{3+} Konsantrasyonunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 1.364 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1.487 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.975 \text{ cm}^{-1}$)

4.1.3.2. KOİ giderimi

Şekil 4.6.'dan görüldüğü üzere alum ve demir (II) sülfat ile yapılan koagülasyon deneyleride olduğu gibi renk ve KOİ gideriminde koagülan dozunun artmasıyla giderim veriminde önemli ölçüde artma gözlenmemektedir. KOİ gideriminde ise en yüksek giderim verimi % 55'e ulaşılmış ve uygun koagülan dozunun 1200 mg/L olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.6 : Fe^{3+} Konsantrasyonunun Koagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($\text{KOİ}_0 = 3180 \text{ mg/L}$)

1200 mg/L koagülan dozunda 1045 mg/L demir(III) hidroksit çamuru oluşmuştur.

Tablo 4.1'den optimum koşullarda koagülan dozuna bağlı KOİ ve renk giderimi yanında oluşan çamur miktarları da görülmektedir.

Tablo 4.1: Optimum Koşullarda Alum, Demir(II) Sülfat ve Demir(III) Klorür ileYapılan Koagülasyon Deneylerinin Karşılaştırılması

Koagülan	Metal İyonu Konsatrasyonu (mg/L)	Son KOİ (mg/L)	Son Renk (cm ⁻¹)			Son pH	AKM (mg/L)
			436 nm	525 nm	620 nm		
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	1600	1145	0.015	0.006	0.006	7.16	495
FeSO ₄ .7H ₂ O	400	1310	0.061	0.043	0.021	7.97	755
FeCl ₃ .6H ₂ O	1200	1415	0.010	0.005	0.002	7.49	1045

Tablo 4.1'den görüleceği üzere alum ile yapılan koagülasyon deneyleri sonucunda optimum koagülan dozunun 1600 mg/L olduğu ve bu dozda renk gideriminin % 100, KOİ gideriminin % 60 oranında oluşan çamur miktarının 495 mg/L olduğu görülmektedir.

Demir(II) hidroksit koagülanıyla optimum koagülan dozunun 400 mg/L ve bu dozda elde edilen renk gideriminin % 98, KOİ gideriminin % 60 oranında ve oluşan çamur miktarının 755 mg/L olduğu görülmüştür.

Demir(III) klorür koagülanıyla optimum dozun 1200 mg/L ve bu dozda elde edilen renk giderimi % 100, KOİ giderimi % 55 olup, oluşan çamur miktarı ise 1045 mg/L olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlardan dispers boya banyolarının ön arıtımında en iyi koagülanın renk, KOİ ve oluşan çamur parametreleri göz önünde bulundurulduğunda alum olduğu ortaya çıkmaktadır.

4.2. Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları

4.2.1. Alüminyum elektrotlar ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları

Sentetik dispers boya banyosunun elektrokoagülasyon prosesi ile alüminyum elektrot kullanılarak arıtılmasında, değişken elektrolit konsantrasyonları(750 – 3000 mg/L NaCl), akım yoğunluğu (9 – 87 mA/cm²) ve başlangıç pH (pH₀ = 3.5 – 11.5) değerlerinin proses verimine etkileri incelenmiştir. Bunun yanında, oluşan çamur miktarları da karşılaştırılmıştır.

4.2.1.1. Elektrolit konsantrasyonunun proses verimine etkisi

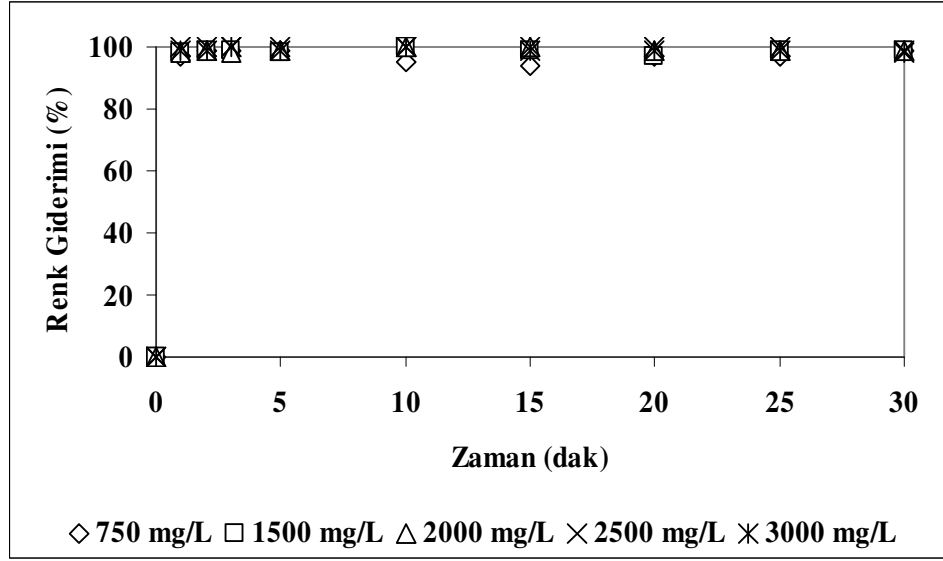
NaCl konsantrasyonunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla sentetik dispers boya banyosu elektrokoagülasyon deneyleri ile sabit akım yoğunluğu (44 mA/cm^2), başlangıç pH'sında ($\text{pH}_0 = 7.3$) ve reaksiyon süresinde ($t = 30 \text{ dak}$) $750 - 3000 \text{ mg/L}$ arasında değişen NaCl konsantrasyonları ile yürütülmüştür.

Elektrokoagülasyon deneylerinde iletkenliği sağlamak ve elektrokoagülasyon verimini arttırmak amacıyla uygun miktarda inert tuzlar NaNO_3 , Na_2SO_4 gibi veya NaCl, KBr gibi halojenli tuzlar elektrolit olarak atıksuya ilave edilmektedir (Kobya ve diğ., 2003; Chen, 2004). En iyi elektrokoagülasyon performansının NaCl elektrolitiyle sağlandığı gözlenmiştir (Camaselle ve diğ., 2005). Sanroman ve diğ. (2005) indigo boya içeren tekstil atıksularının arıtılabilirliğini incelemişler ve renk giderim kinetiğinin NaCl eklendiğinde hızlandığını görmüşlerdir.

- **Renk giderimi**

Şekil 4.7’de 30 dakika reaksiyon süresi sonunda $750 - 3000 \text{ mg/L}$ aralığında değişen NaCl konsantrasyonlarında elde edilen % renk giderim verimleri gösterilmektedir. Deneylerde sırasıyla 750, 1500, 2000, 2500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonları denenmiştir.

Farklı elektrolit konsantrasyonlarında ve 44 mA/cm^2 ’de yürütülen deneylerde, renk gideriminin reaksiyonun ilk 2 dakikasında tamamlandığı görülmektedir. Bu sürenin sonunda % 99-100 renk giderimi elde edilmiştir.

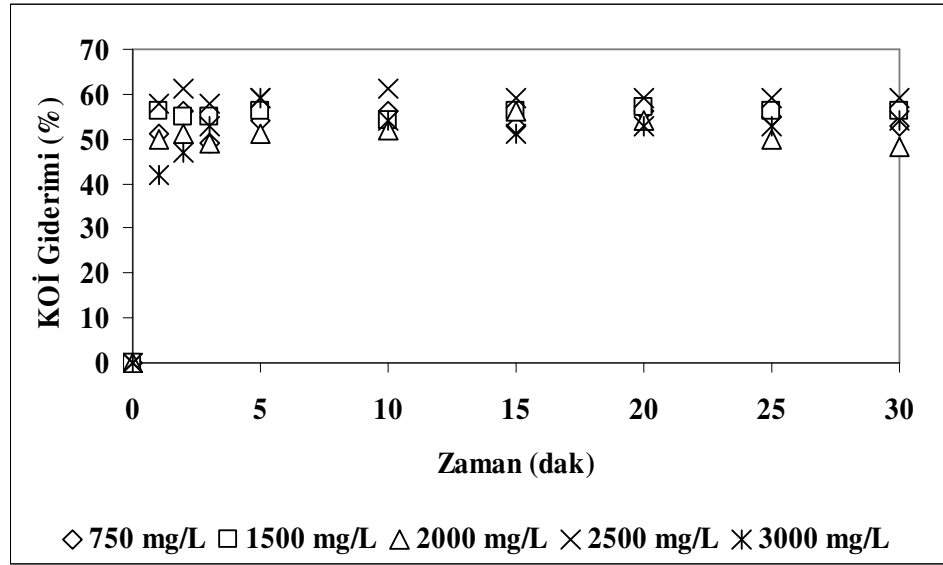


Şekil 4.7 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 0.992 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 0.910 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.616 \text{ cm}^{-1}$, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $\text{pH}_0 = 7.3$, $\text{pH}_{\text{son}} = 9.7-10.5$, $t = 30 \text{ dak}$)

- **KOİ giderimi**

Şekil 4.8’de 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 750 – 3000 mg/L aralığında değişen NaCl konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim verimleri gösterilmektedir. Deneylerde sırasıyla 750, 1500, 2000, 2500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonları denenmiştir.

Farklı elektrolit konsantrasyonlarında ve 44 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deneylerde, gerek renk gerekse KOİ gideriminin reaksiyonun ilk 2 dakikasında tamamlandığı görülmektedir. Elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla da önemli bir KOİ giderimi elde edilememiştir. Bu sürenin sonunda % 50-60 arasında KOİ giderimi elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderim verimi NaCl konsantrasyonu 2500 mg/L seçildiğinde elde edilmiştir.



Şekil 4.8 : AlüminyumElektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (KOİ₀ = 3379 mg/L, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm², pH₀ = 7.3, pH_{son} = 9.7-10.5, t = 30 dak)

Eklerde şekil A.1’de alüminyum elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak pH’nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

pH değeri reaksiyon süresi olan 30 dakika boyunca pH değeri 7.3’den, yaklaşık 10.4’e çıkmaktadır. Bunun nedeni katot hücresinde meydana gelen reaksiyondur (Mollah ve diğ., 2001).



Düşük pH’da Al³⁺ ve Al(OH)₂⁺ gibi alüminyum elektrodun elektrolitik çözünmesiyle katyonik monomerik türler oluşur, uygun pH değerinde Al(OH)₃’e dönüşür ve sonunda Al_n(OH)_{3n} şeklinde polimerleşirler,



pH’ya bağlı Al(OH)²⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺ ve Al(OH)₄⁻ gibi başka iyonik türler de sistemde oluşabilir. pE-pH denge diyagramı incelendiğinde uygun koşullar altında yüklü multimerik hidrokso Al³⁺’nın çeşitli şekilleri oluşabilir (Mollah ve diğ. 2001).

Tablo 4.2’de NaCl Konsantrasyonun 30 dakika reaksiyon süresi sonunda KOİ, renk giderimi, son pH ve çamur miktarı üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.2’den de görüleceği üzere renk tüm elektrolit konsantrasyonlarında iyi bir giderim göstermiştir. KOİ’de ise giderimler birbirine yakın olmasına karşın en iyi giderim % 59 oranında 2500 mg/L NaCl konsantrasyonunda elde edilmiştir. Oluşan çamur miktarları da NaCl konsantrasyonu arttıkça azalma göstermiştir. Optimum NaCl konsantrasyonu 2500 mg/L seçilmiş ve oluşan çamur da 6930 mg/L AKM bulunmuştur.

Tablo.4.2: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (KOİ₀ = 3380 mg/L, ort A_{436,0} = 0.992 cm⁻¹, ort A_{525,0} = 0.910 cm⁻¹, ort A_{620,0} = 0.616 cm⁻¹, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm², pH₀ = 7.3, pH_{son} = 9.7-10.5, t = 30 dak)

NaCl Miktarı (mg/L)	Son pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Son Renk (cm ⁻¹)			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
750	9.99	1580	53	0.008	0.007	0.003	99	99	99	8285
1500	10.15	1525	56	öad*	0.005	0.010	100	99	98	7146
2000	9.72	1695	48	0.02	0.015	0.011	97	99	99	7027
2500	10.44	1375	59	0.008	0.008	0.005	99	99	99	6930
3000	10.44	1560	54	0.027	0.019	0.009	97	98	99	6445

*Cihazın ölçüm aralığının dışında bulunmuştur.

4.2.1.2. Akım yoğunluğunun proses verimine etkisi

Elektrokoagülasyon sistemlerine sağlanan akım yoğunluğu elektrotlardan salınan Al³⁺ iyonlarının miktarını ve reaksiyon hızını etkilemektedir. Akım yoğunluğunun artması elektrotlardan salınan Al³⁺ iyonlarının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle de çözeltideki Al(OH)₃ flok oluşumu artmakta, KOİ ve renk gideriminde gelişme olmaktadır. Ancak akım çok arttırıldığı zaman elektrik enerjisinin suyun ısıtılmasında harcanma ihtimali ortaya çıkmaktadır (Chen, 2004; Daneshvar ve diğ., 2004).

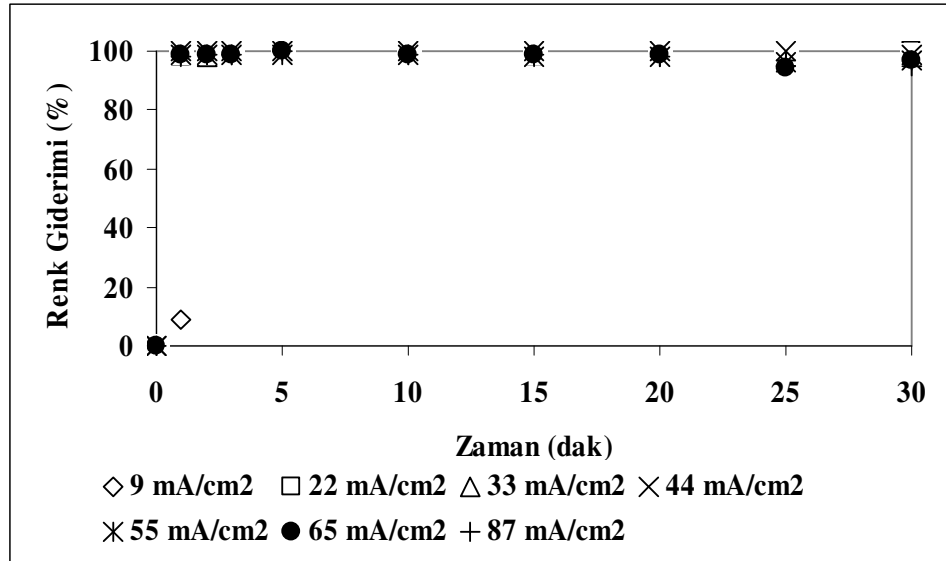
Elektrokoagülasyon prosesinde akım arttırıldıkça arıtma performansı da artmaktadır fakat bunun yanında akımın artmasıyla elektrik enerji gereksinimi ile birlikte işletme maliyeti artacaktır (Kim ve diğ., 2002; Daneshvar ve diğ., 2003; Golder ve diğ., 2005).

Akım yoğunluğu artışı ile daha fazla elektrot maddesi reaksiyon çözeltisine geçer ve bu nedenle daha fazla demir ve alum hidroks kompleksleri oluşur. Aynı zamanda H_2 üretimi ile meydana gelen baloncuk üretimi artar ve akım yoğunluğunun artması ile oluşan baloncukların büyüklüğü ve boyutu azalır. Her iki etkinin H_2 flotasyonu dolayısı ile organik madde giderimi arttığı bilinmektedir (Kim ve diğ., 2002)

Akım yoğunluğunun renk ve KOİ giderimi üzerindeki etkisini incelemek için 2500 mg/L NaCl ve 7.3 pH şartlarında 9-87 mA/cm² aralığındaki akım yoğunluklarında 30 dakika boyunca bir set deney yürütülmüştür.

- **Renk giderimi**

Şekil 4.9’da 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 9 – 87 mA/cm² aralığında değişen akım değerlerinde elde edilen % renk giderim verimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.9 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 1.150 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1.093 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.748 \text{ cm}^{-1}$ NaCl = 2500 mg/L, $pH_0 = 7.3$, $pH_{\text{son}} = 9.6-10.5$, $t = 30 \text{ dak}$)

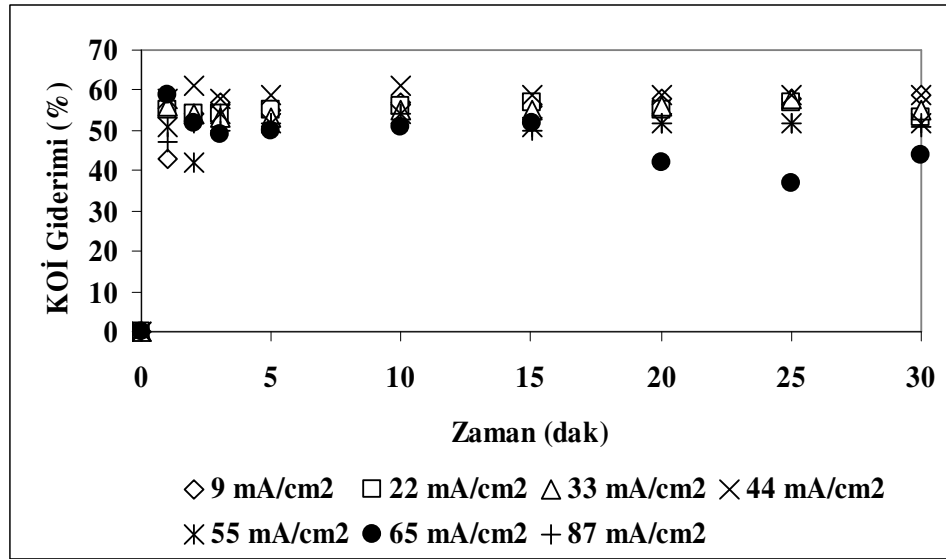
Şekil 4.9’dan da görüldüğü üzere 9 mA/cm² akım yoğunluğu dışında diğer tüm akım yoğunluklarında renk 2 dakika içinde giderilmiştir.

- **KOİ giderimi**

Şekil 4.10’da 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 9 – 87 mA/cm² aralığında değişen akım değerlerinde elde edilen % KOİ giderim verimleri gösterilmektedir.

Şekilde görüldüğü üzere KOİ giderimi denenen tüm akım yoğunluklarında % 42-61 arasında bulunmuştur. En yüksek KOİ giderim verimi % 30 oranda yüksek bir fark ile 44 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilmiştir.

Daha yüksek akım yoğunluklarında KOİ giderimi tekrar % 45-50 oranlarına düşmüştür. Literatür değerleri ile karşılaştırıldığında, gerek seçilen akım yoğunlukları gerekse bulunan optimum akım yoğunluğu değeri daha yüksek olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun nedeni olarak, daha önce yapılan çalışmalarda sadece düşük konsantrasyonlarda boya çözeltilerinin kullanılmış olması, halbuki söz konusu çalışmada ilk KOİ'si oldukça yüksek (3300 mg/L) sentetik bir dispers boya banyo atıksuyu ile çalışılmış olması verilebilir. Boya banyosunda yer alan boyar maddelerden çok, yardımcı kimyasalların KOİ değeri ve yapıları elektrokoagülasyon prosesini zorlamaktadır.



Şekil 4.10 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Miktarının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (KOİ₀ = 3400 mg/L, NaCl = 2500 mg/L, pH₀ = 7.3, pH_{son} = 9.6-10.5, t = 30 dak)

Eklerde şekil C.1'de dispergatorün ve şekil C.2'de asetik asidin kontrol amaçlı alüminyum elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon deneylerinin KOİ giderim verimleri görülmektedir.

Sadece asetik asit tampon ve sadece dağıtıcı yardımcı kimyasallarla (dispergatorle) yapılan deneysel çalışmalarda (işletme koşulları 44 mA/cm², 2500 mg/L NaCl, pH₀ = 7.3) asetik asit için KOİ giderim verimi elde edilmezken (KOİ₀ = 1500 mg/L),

dispergatör madde için ($KOI_0 = 775 \text{ mg/L}$) 2 dakika sonunda % 62, 30 dakikanın sonunda ise % 82 oranında KOİ giderimi bulunmuştur.

Eklerde şekil A.2’de alüminyum elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde akım yoğunluğuna bağlı olarak pH’nın zamanla değişimi gösterilmektedir. pH 30 dakika sonunda yine 7.3’den 9-10 aralığına yükselmiştir.

Tablo 4.3’de, akım yoğunluğunun 30 dakika reaksiyon süresi sonunda KOİ ve renk gideriminin yanısıra son pH ve oluşan çamur miktarı üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.3’den görüldüğü üzere renk giderimleri tüm akım yoğunluklarında iyi bir giderim göstermiştir. KOİ gideriminde ise en iyi sonuç 9 ve 44 mA/cm^2 akım yoğunluğunda elde edilirken, optimum akım yoğunluğu olarak 44 mA/cm^2 seçilmiştir. Bunun nedeni ise 44 mA/cm^2 akım yoğunluğunda daha kısa bir zamanda % 59 KOİ giderimi elde edilmesidir. Böylece gerekli elektrik enerjisi de azalacaktır.

Tablo 4.3: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($KOI_0 = 3400 \text{ mg/L}$, ort $A_{436,0} = 1.150 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1.093 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.748 \text{ cm}^{-1}$ NaCl = 2500 mg/L, $pH_0 = 7.3$, $pH_{\text{son}} = 9.6-10.5$, $t = 30 \text{ dak}$)

Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Son pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Son Renk (cm^{-1})			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
9	9.6	1430	59	0.008	0.004	öad*	99	100	100	1225
25	9.88	1600	53	0.006	0.004	0.002	100	100	100	3520
33	9.76	1525	55	0.011	0.010	0.005	99	99	99	8677
44	10.44	1375	59	0.008	0.008	0.005	99	99	99	6930
55	9.72	1645	52	0.024	0.027	0.017	98	97	98	8375
66	9.84	1450	59	0.030	0.030	0.016	97	97	97	11400
87	9.56	1660	51	0.067	0.06	0.045	95	95	95	14000

*Cihazın ölçüm aralığının dışında bulunmuştur.

Son pH’lar genelde reaksiyon süresi sonunda 7.3’den 9.5’in üzerine çıkmıştır. Oluşan çamur miktarları genelde akım yoğunluğu arttıkça artan bir eğilim göstermiştir. Bunun sebebi ise akımın artmasıyla daha fazla elektrotun harcanması ve daha fazla metal hidroksit çamurunun oluşmasıdır (Kim ve diğ., 2002).

4.2.1.3. Başlangıç pH’sının proses verimine etkisi

Reaksiyon çözeltisinin pH’sı elektrokoagülasyon prosesini önemli derecede etkileyen bir işletme parametresidir (Chen, 2004; Daneshvar ve diğ., 2004; Kobya ve diğ., 2003). Literatürde, tekstil boyalarının renk ve KOİ gideriminde en yüksek verimler

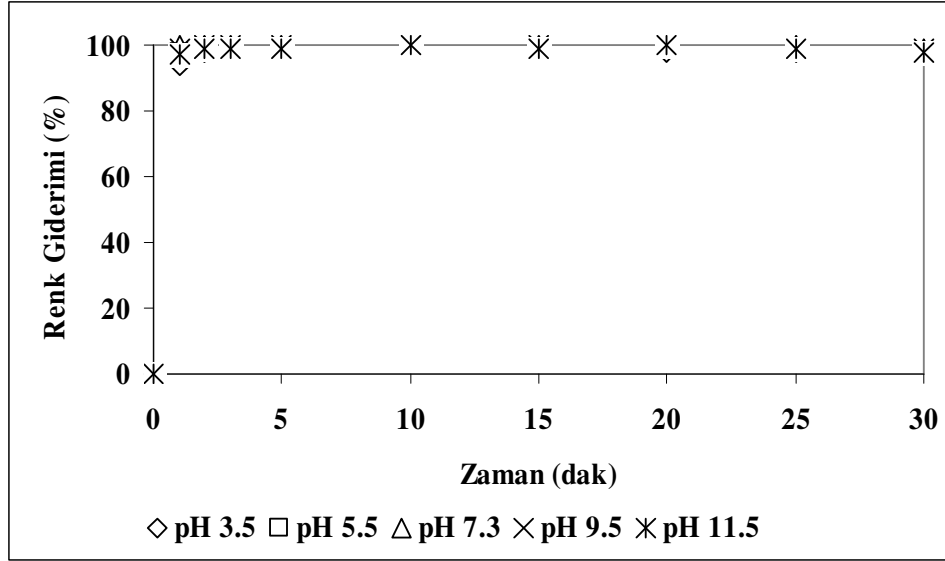
demir elektrotlar için pH 6-8 aralığında, alüminyum elektrotlar için pH 4-9 aralığında gözlenmiştir (Can ve diğ., 2005; Kim ve diğ., 2002). En yüksek arıtma verimi çözünmeyen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ katı kompleks formunda meydana gelir. pH = 10-11'in üzerine çıktığında renk ve KOİ giderimi veriminin özellikle alüminyum elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde demir ve alüminyumun olumsuz etkilediği görülmüştür (Kim ve diğ., 2002). Diğer yandan, boyama ve baskı aşamasında alkali pH'larda olan gerçek tekstil atıksuları ile demir elektrotlarla elektrokoagülasyon yapıldığında renk ve KOİ gideriminin arttığı gözlenmiştir (Chen, 2004). Do ve Chen (1994) tarafından yapılan başka bir çalışmada iki reaktif ve dört dispers boyanın alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonla arıtılabilirliği incelenmiştir. Elektrokoagülasyonun üstünlüğünün alternatif olarak ozonlama ve diğer ileri oksidasyon prosesleri gibi arıtma veriminin boyarmadde konsantrasyonuna ve pH'ya (pH = 3-9) bağlı olmaması gösterilmiştir.

Genellikle ortamın pH'sı proses boyunca değişmektedir. Bu değişim elektrot materyalinin türüne ve başlangıç pH'sına bağlıdır. Alüminyum elektrot kullanıldığı zaman başlangıçta pH < 8 ise çıkış suyunda pH daha yüksek, pH > 8 ise çıkış pH'sı başlangıç pH'ından daha düşük olmaktadır (Chen, 2004; Daneshvar ve diğ., 2004; Kobya ve diğ., 2003). Alkali koşullarda çözeltide meydana gelen pH düşmesi anot yakınındaki $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşumu ile pH'da düşmeye yol açan H^+ açığa çıkması, oksijen oluşumu ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in OH^- ile reaksiyona girmesi sonucu $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi hidroksit çökeltilerinin oluşumuna bağlanmaktadır (Chen ve diğ., 2000).

- **Renk giderimi**

İlk pH değerinin elektrokoagülasyon verimine etkisini incelemek üzere pH = 3.5-11.5 aralığında , 2500 mg/L NaCl ve 44 mA/cm² koşulları için 30 dakika için bir seri deney yapılmıştır.

Şekil 4.11'de 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 3.5 – 11.5 aralığında değişen pH değerlerinde elde edilen renk giderim verimleri (%) gösterilmektedir.



Şekil 4.11 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 0.940 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 0.871 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.600 \text{ cm}^{-1}$, NaCl = 2500 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm², pH_{son} = 6.3-10.8, t = 30 dak)

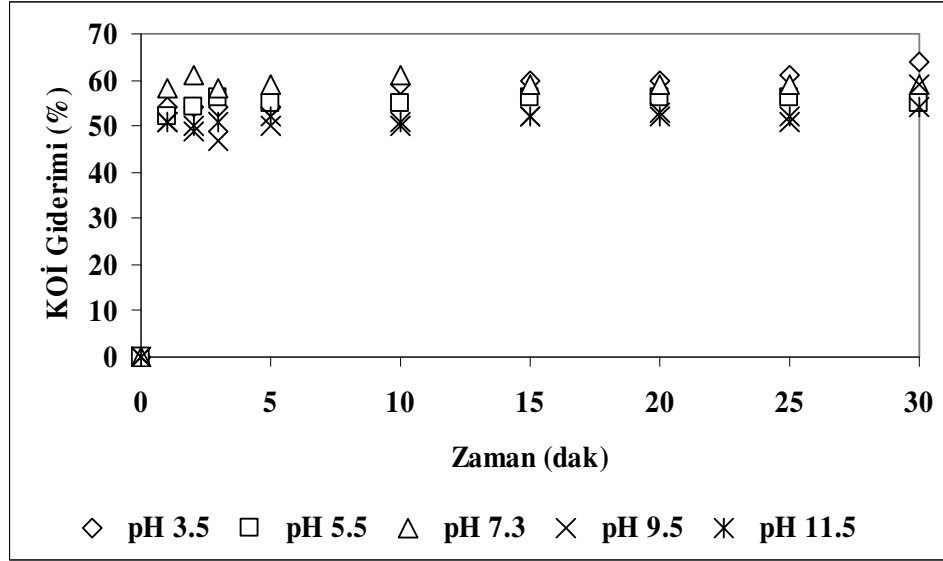
Renk giderimi çalışılan tüm şartlar için 2 dakika sonra % 99-100 oranında elde edilmiştir.

- **KOI giderimi**

Şekil 4.9'da 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 3.5 – 11.5 aralığında değişen pH değerlerinde elde edilen % KOİ giderim verimleri gösterilmektedir.

KOI giderimi ise ilk pH değeri 3.5 olan deneyde 2 dakika sonunda % 54, 30 dakika sonra ise % 64 olarak elde edilmiştir.

pH elektrokoagülasyon prosesinin performansını etkileyen en önemli işletme parametrelerindendir. Genellikle ilk pH değerinin artırılması ile renk giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Özellikle pH 4-9 arasında pH 2-3 aralığında Al^{3+} veya $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ formunda olan alüminyum, yüksek OH grubuna sahip alüminyum hidroks komplekslerine dönüşür ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ olarak çöker. pH > 9'da ise renk giderimi üzerinde $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ monomeri ile anyonu oluşur.



Şekil 4.12 : Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($KOİ_0 = 3435 \text{ mg/L}$, $NaCl = 2500 \text{ mg/L}$, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $pH_{son} = 6.3-10.8$, $t = 30 \text{ dak}$)

Yukarıda verilen teorik açıklama nedeniyle ilk pH 3.5 olduğunda reaksiyon pH'sı 10 dakikanın sonunda Al^{3+} 'un çökme pH aralığına ulaştığında KOİ gideriminde önemli bir artış görülmüştür. İlk pH değeri 5.5 ve 7.3 seçildiğinde ise tüm reaksiyon boyunca Al^{3+} 'un en iyi çökme ($Al(OH)_3$ çökeltisi oluşturma) pH aralığında (pH 5-10) meydana geldiğinden KOİ giderimi pH 5.5 için % 54-56, pH 7.3 için ise 2 dakikanın sonunda % 61 oranında elde edilen KOİ giderim veriminden daha fazla bir yükselme görülmemiştir. KOİ giderimi % 59-61 oranında sabit kalmıştır. Elektrokoagülasyon için ilk pH değeri 9.5 ve 11.5 seçildiğinde ise alüminyumun optimum katı faz ($Al(OH)_3$ olarak çökme pH'sından uzaklaştığından dolayı giderim verimi de diğer pH değerlerine göre hafif bir düşüş gözlenmiştir (% 49-50).

Elektrokoagülasyon dispers boya banyo atıksularının ön arıtımı için seçildiği varsayıldığında, ilk pH değerinin yüksek KOİ giderimi ve minimum oranında pH ayarlama masrafları açısından dispers boya banyo atıksularının orijinal pH'sı olan 3.5-5.5 aralığında veya KOİ giderim verimi en yüksek elde edilen pH 7.0-7.5 civarında çalışılması tavsiye edilmektedir.

Eklerde şekil A.3'de alüminyum elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde başlangıç pH'sına bağlı olarak pH'nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

Tablo 4.4'de, başlangıç pH'sının 30 dakika reaksiyon süresi sonunda KOİ ve renk giderimi yanında, son pH ve oluşan çamur miktarı üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.4: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($KOİ_0 = 3435 \text{ mg/L}$, ort $A_{436,0} = 0.940 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 0.871 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.600 \text{ cm}^{-1}$, $\text{NaCl} = 2500 \text{ mg/L}$, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $\text{pH}_{\text{son}} = 6.3\text{-}10.8$, $t = 30 \text{ dak}$)

Başlangıç pH'sı	Son pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Son Renk (cm^{-1})			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
3.50	6.32	1310	64	0.013	0.017	0.009	98	97	98	5760
5.50	9.84	1580	55	0.030	0.021	0.015	96	97	97	6715
7.30	10.44	1375	59	0.008	0.008	0.005	99	99	99	6930
9.50	10.61	1370	59	0.012	0.009	0.007	99	99	99	7160
11.50	10.76	1535	54	0.019	0.012	0.012	98	98	98	7160

Tablo 4.4'de yine elektrolit konsantrasyonunun ve akım yoğunluğunun prosesin renk giderimine etkisinde olduğu gibi başlangıç pH'sının da renk aynı şekilde tüm pH'larda iyi bir giderim göstermiştir. KOİ gideriminde ise pH 3.5 ve 7.3'de iyi bir giderim elde edilmiş fakat elektrik enerjisi göz önüne alındığında optimum pH 7.3 olarak seçilmiştir. pH'lar genelde artış göstermiş sadece pH 11.5'de bir düşüş olmuştur. Bunun sebebi ise $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_x$ komplekslerinin pH 5-10 arasında oluşması gösterilebilir. Oluşan çamur miktarları pH'ya göre değişkenlik göstermektedir.

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında alüminyum elektrotlarla EK için optimum koşullar NaCl konsantrasyonu 2500 mg/L , akım yoğunluğu 44 mA/cm^2 ve pH 7.3 olarak seçilmiştir.

4.2.2. Paslanmaz çelik elektrotlar ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları

Sentetik dispers boya banyosunun elektrokoagülasyon prosesi ile paslanmaz çelik elektrot kullanılarak arıtılmasında, değişken elektrolit konsantrasyonları ($750 - 3000 \text{ mg/L NaCl}$), akım yoğunluğu ($9 - 87 \text{ mA/cm}^2$) ve başlangıç pH ($\text{pH}_0 = 3.5 - 11.5$) değerlerinin proses verimine etkileri incelenmiştir.

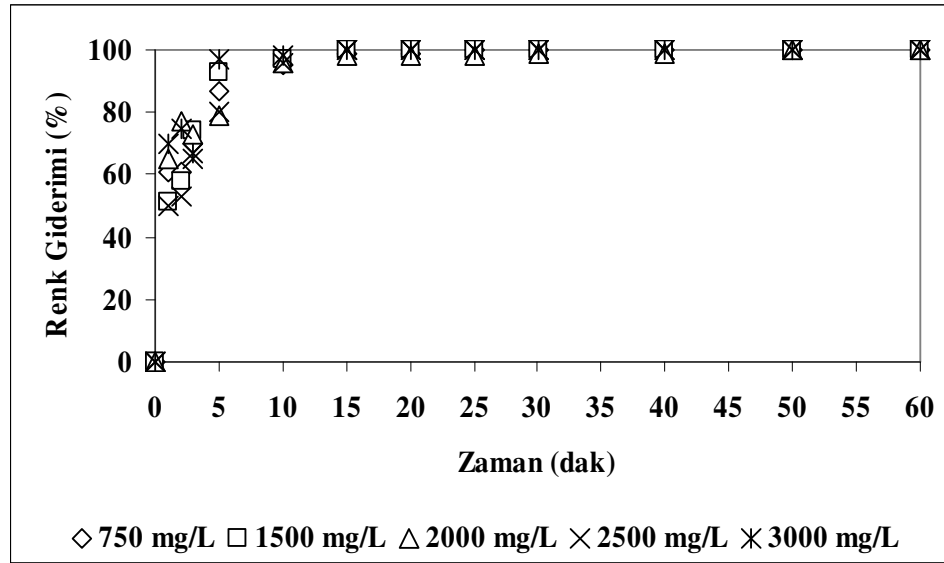
4.2.2.1. Elektrolit konsantrasyonunun proses verimine etkisi

NaCl konsantrasyonunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla sentetik dispers boya banyosu elektrokoagülasyon deneyleri ile sabit akım yoğunluğu (44 mA/cm^2), başlangıç pH'sında ($\text{pH}_0 = 7.0$) ve reaksiyon süresinde ($t = 60 \text{ dak}$) $750 - 3000 \text{ mg/L}$ arasında değişen NaCl konsantrasyonları ile yürütülmüştür.

- **Renk Giderimi**

Şekil 4.13’de 60 dakika reaksiyon süresi sonunda 750 – 3000 mg/L aralığında değişen NaCl konsantrasyonlarında elde edilen % renk giderim verimleri gösterilmektedir. Deneylerde sırasıyla 750, 1500, 2000, 2500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonları denenmiştir.

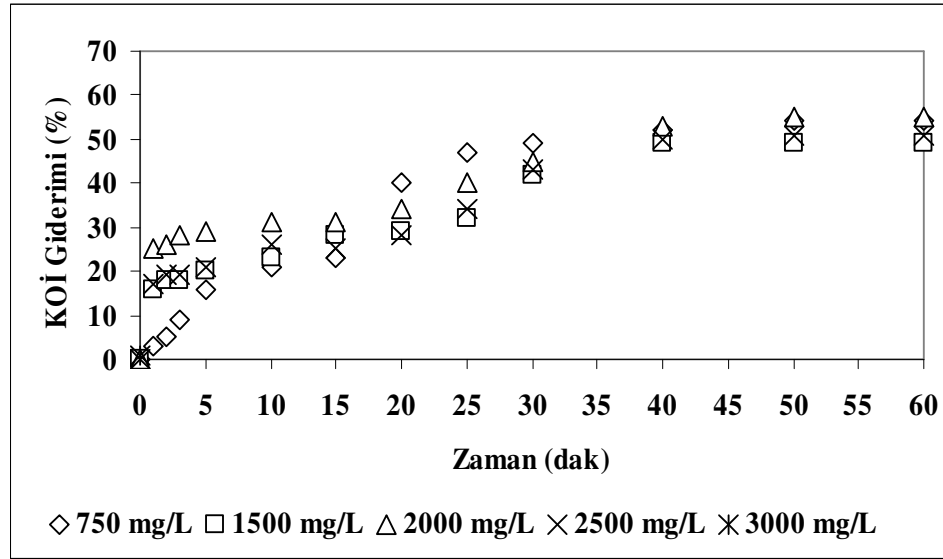
Paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen deneylerde NaCl etkisi incelendiğinde (işletme koşulları: $pH_0 = 7.0$, akım yoğunluğu = 44 mA/cm^2) rengin (absorbansın) 15 dakika sonunda % 98-100 oranında giderildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.13 : Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 1.271 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1.128 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.905 \text{ cm}^{-1}$, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $pH_0 = 7$, $pH_{\text{son}} = 7.4-9.8$, $t = 60 \text{ dak}$)

- **KOİ Giderimi**

Şekil 4.14’de 60 dakika reaksiyon süresi sonunda 3.5 – 11.5 aralığında değişen pH değerlerinde elde edilen KOİ giderim verimleri (%) gösterilmektedir.



Şekil 4.14 : Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($KOİ_0 = 3441 \text{ mg/L}$, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $pH_0 = 7.0$, $pH_{\text{son}} = 7.4-9.8$, $t = 60 \text{ dak}$)

Şekil 4.14'den de görüldüğü üzere KOİ değerinin 40 dakikanın sonunda % 49-52'ye ulaştığı, sadece 2000 mg/L NaCl kullanıldığında yine 40 dakika sonunda % 55'e ulaştığı görülmektedir. Alüminyum elektrotları kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon deneyleri ile karşılaştırıldığında paslanmaz çelik elektrotlarıyla elektrokoagülasyonda reaksiyon süresi ile gerek renk gerekse KOİ parametrelerinin 40-50 dakikaya kadar değiştiği gözlenmiştir ve bu nedenle elektrokoagülasyon süresi bu set deneyler için 60 dakika olarak belirlenmiştir.

Farklı NaCl konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderimleri karşılaştırıldığında 2000 mg/L NaCl varlığında daha hızlı ve biraz daha yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu nedenle optimum elektrolit konsantrasyonu olarak 2000 mg/L NaCl seçilmiştir.

Eklerde şekil A.4'de paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde elektrolit konsantrasyonuna bağlı pH'nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

Paslanmaz çelik elektrotlarının kullanıldığı elektrokoagülasyon deneylerinde ilk pH 7.0 seçildiğinde, pH reaksiyon süresi boyunca 1-2 birim yükselmiştir ve 2500 mg/L NaCl ilavesinde 9.79 değerine ulaşmıştır.

Tablo 4.5'de NaCl konsantrasyonunun KOİ ve renk giderimi yanında, son pH ve oluşan çamur miktarları üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.5: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($KOI_0 = 3440 \text{ mg/L}$, ort $A_{436,0} = 1.271 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1.128 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.905 \text{ cm}^{-1}$, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $pH_0 = 7.0$, $pH_{\text{son}} = 7.4-9.8$, $t = 60 \text{ dak}$)

NaCl Miktarı (mg/L)	Son pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Son Renk (cm^{-1})			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
750	7.35	1725	50	0.102	öad*	öad*	92	100	100	320
1500	7.91	1680	49	0.112	0.003	öad*	91	100	100	577
2000	8.35	1515	55	0.095	0.001	öad*	92	100	100	420
2500	9.79	1745	51	0.230	öad*	öad*	81	100	100	1096
3000	8.28	1620	54	0.133	öad*	öad*	91	100	100	782

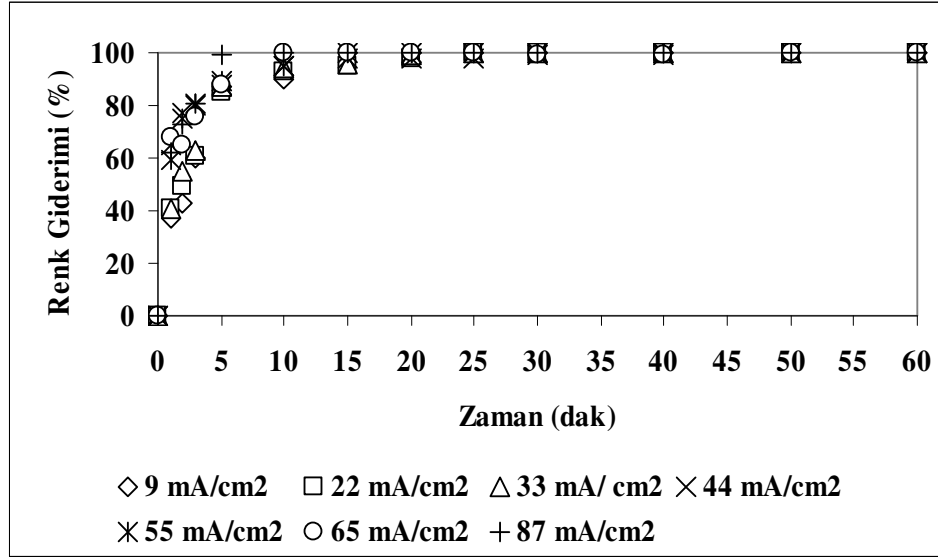
Tablo 4.5’den görüleceği gibi renk giderimi tüm NaCl konsantrasyonlarında benzer sonuçlar vermiştir. Sadece 436 nm’de ölçülen değerler paslanmaz çelik elektrotlarla diğer absorbans değerlerine göre daha az renk giderildiğini göstermektedir. Bunun sebebi 436 nm’de okunan sarı rengin giderilemediğinden kaynaklanmaktadır. KOİ giderimi ise 2500 mg/L NaCl konsantrasyonunda görülmektedir. pH’lar yine bir artış göstermişler ve oluşan çamur miktarları NaCl miktarına göre düzenli bir artma ya da azalma göstermemektedir. Optimum NaCl miktarı 2000 mg/L seçilmiş olup oluşan çamur miktarı 420 mg/L AKM, KOİ giderimi % 55 ve renk giderimi % 100 oranındadır ve bundan sonraki deneyler bu elektrolit konsantrasyonunda devam etmiştir.

4.2.2.2. Akım yoğunluğunun proses verimine etkisi

Akım yoğunluğunun renk ve KOİ giderimi üzerindeki etkisini incelemek için 2000 mg/L NaCl ve 7.0 pH şartlarında 9-87 mA/cm^2 aralığındaki akım yoğunluklarında 60 dakika boyunca bir set deney yürütülmüştür.

- **Renk giderimi**

Şekil 4.15’de paslanmaz çelik elektrotlarla 9-87 mA/cm^2 akım yoğunlukları arasında gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneylerinde, akım yoğunluğunun renk giderimi üzerine etkisi görülmektedir.



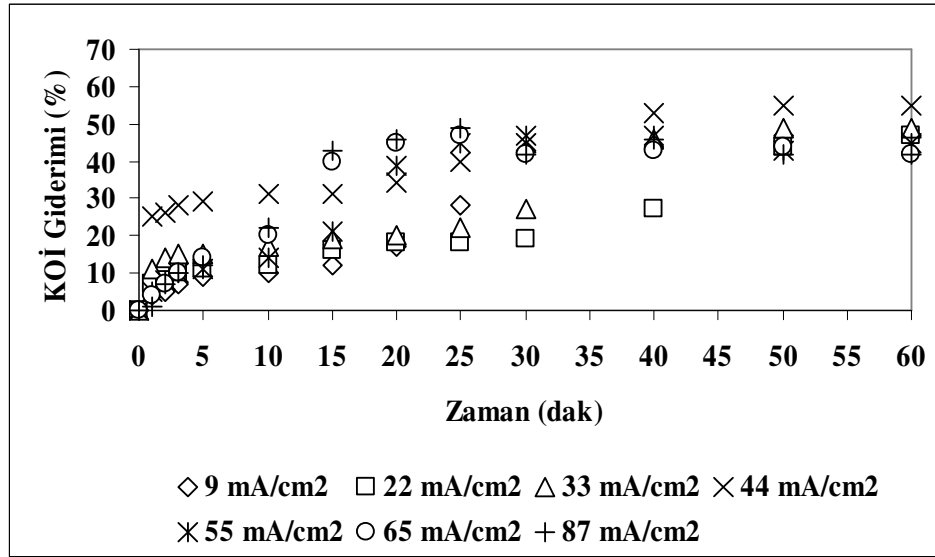
Şekil 4.15: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 1.312 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1.069 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.854 \text{ cm}^{-1}$, NaCl = 2000 mg/L, $\text{pH}_0 = 7.0$, $\text{pH}_{\text{son}} = 9.6-11.3$, $t = 60 \text{ dak}$)

Şekil 4.15’den rengin akım yoğunluğuna bağlı olarak ilk 5-10 dakika arasında gittiği görülmektedir. İlk 5 dakikada akım yoğunluğu arttıkça renk giderim hızının da arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Ama tüm akım yoğunluklarında 10 dakikadan sonra renk tamamen gitmektedir.

- **KOİ giderimi**

Şekil 4.16’da paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde akım yoğunluğunun (9-87 mA/cm² aralığında) KOİ giderimi üzerine etkisi görülmektedir.

Bu deneyler için ilk pH 7.0’ye ayarlanmış, elektrolit konsantrasyonu olarak optimum değer (2000 mg/L NaCl) seçilmiştir. Şekil 4.16’dan özellikle KOİ parametresi için akım yoğunluğunun artması ile KOİ giderim verimi ve hızının özellikle 44 mA/cm²’de ve daha yüksek akım yoğunluklarında arttığı anlaşılmaktadır. 44 mA/cm² akım yoğunluğunda KOİ giderim hızının önemli derecede yükseldiği, giderim veriminde 40. dakikadan itibaren biraz da yükselme olduğu görülmüştür. Bu nedenle optimum akım yoğunluğu olarak 44 mA/cm² seçilmiştir.



Şekil 4.16 : Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($KOİ_0 = 3355$ mg/L, NaCl = 2000 mg/L, $pH_0 = 7.0$, $pH_{son} = 9.6-11.3$, $t = 60$ dak)

60 dakikanın sonunda pH değeri tüm deneyler için ilk değer 7.0'den 8.0-9.0 aralığına yükselmiştir.

Tablo 4.6'da akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderimi yanında, son pH ve oluşan çamur miktarları üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.6: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($KOİ_0 = 3353$ mg/L, ort $A_{436,0} = 1.312$ cm⁻¹, ort $A_{525,0} = 1.069$ cm⁻¹, ort $A_{620,0} = 0.854$ cm⁻¹, NaCl = 2000 mg/L, $pH_0 = 7.0$, $pH_{son} = 9.6-11.3$, $t = 60$ dak)

Akım Yoğ. mA/cm ²	Son pH	KOİ (mg/L)	KOİ Gider. (%)	Son Renk cm ⁻¹			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
9	7.61	1710	47	0.157	öad*	öad*	88	100	100	180
25	11.30	1810	47	0.106	öad*	öad*	92	100	100	540
33	9.88	1710	49	0.145	öad*	öad*	89	100	100	580
44	8.35	1515	55	0.095	0.001	öad*	92	100	100	420
55	7.94	1855	45	0.210	0.003	0.002	85	100	100	844
66	7.76	1970	42	0.176	0.005	öad*	87	100	100	594
87	7.76	1970	42	0.483	0.001	0.004	65	100	100	505

*Cihazın ölçüm aralığının dışında bulunmuştur.

Tablo 4.6'dan renk gideriminin 525 ve 620 nm'de ölçülen değerlerinden rengin 60 dakika sonunda tamamen gittiği görülmektedir. KOİ gideriminde ise en iyi sonuç % 55 giderim verimiyle 44 mA/cm² akım yoğunluğu olarak görülmektedir. pH'larda

biraz yükselme olmuş ve oluşan çamur miktarları akım yoğunluğuna göre belirli bir artış ya da azalma göstermemektedir. Bu tablodan da anlaşılabacağı gibi optimum şartlar seçilirken KOİ giderim verimi baz alındığında reaksiyon süresinin kısalığı nedeniyle 44 mA/cm² akım yoğunluğu seçilmiştir.

Eklerde şekil B.1’de paslanmaz çelik elektrotlarla optimum akım yoğunluğu ve NaCl konsantrasyonu ile minimum akım yoğunluğu ve NaCl konsantrasyonunda yapılan elektrokoagülasyon deneylerinin KOİ giderimleri görülmektedir. Bu deneyler sonucunda düşük akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonunda da giderim olduğu fakat optimum şartlara göre daha yavaş olduğu görülmektedir. Deneylerin minimum şartlarda (en düşük akım yoğunluğu ve NaCl konsantrasyonu) gerçekleştirilmesi durumunda iyi bir giderim verimi elde edilebilmesi için reaksiyon süresi uzayacak, buna bağlı olarak da elektrik enerjisi gereksinimi artacaktır.

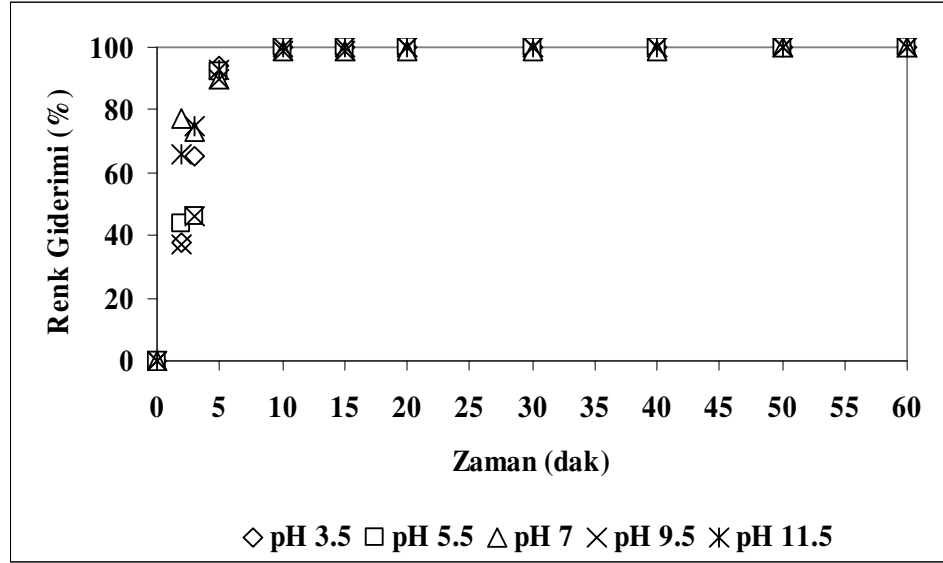
4.2.2.3. Başlangıç pH’sının proses verimine etkisi

pH’nın etkisi ilk pH değerinin elektrokoagülasyon verimine etkisini incelemek üzere pH 3.5-11.5 aralığında , 2000 mg/L NaCl ve 44 mA/cm² koşulları için 60 dakika bir seri deney yapılmıştır.

- **Renk giderimi**

Şekil 4.17’de başlangıç pH’sının paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon deneylerde % renk giderimi üzerine etkisi görülmektedir.

Şekil 4.17’den tüm başlangıç pH’larında rengin ilk 10 dakika içinde tamamen gittiği görülmektedir. Alüminyum elektrotlarla karşılaştırıldığında, paslanmaz çelik elektrotlarla rengin yavaş gittiği ve ayrıca 436 nm’de ölçülen sarı rengin de reaksiyon sonunda biraz kaldığı görülmektedir.

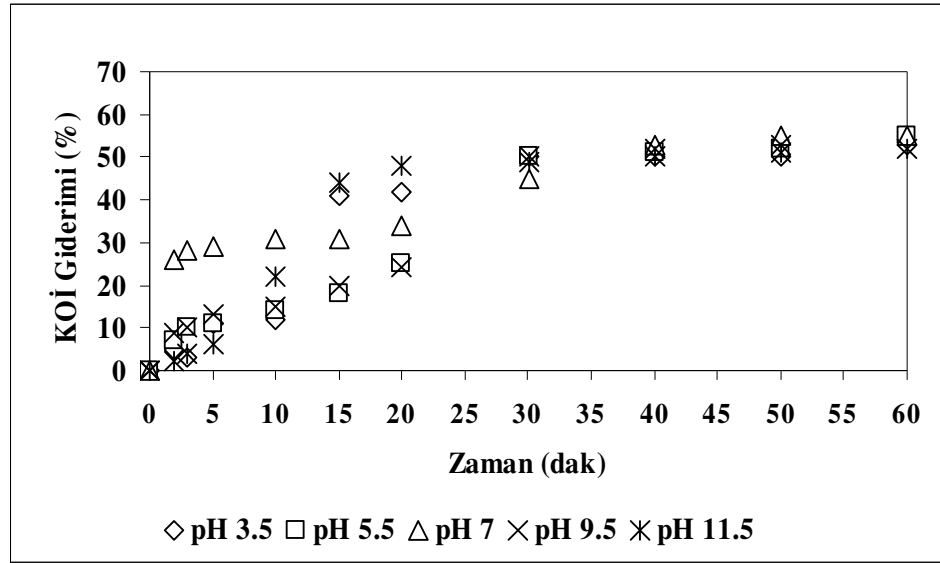


Şekil 4.17 : Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 1,246 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 1,208 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0,956 \text{ cm}^{-1}$ NaCl = 2000 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm², pH_{son} = 4.4-12.2, t = 60 dak)

- **KOİ giderimi**

Şekil 4.18'de paslanmaz çelik elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneylerinde başlangıç pH'sının KOİ giderim verimine olan etkisi görülmektedir.

Daha önceki paslanmaz çelik elektrotlar ile yapılan elektrokoagülasyon deney setlerinde olduğu gibi pH'nın etkisinin incelendiği deney serisinde de ilk pH'nın etkisi daha çok KOİ giderim kinetiğine yansımıştır (şekil 4.18). Teorik olarak en iyi KOİ giderimi Fe²⁺ iyonunun Fe³⁺'e oksitlenip Fe (III) hidroksit olarak çökmeye başladığı pH aralığı KOİ giderimi için en uygun pH aralığı olarak beklenmektedir. Bu nedenle ilk pH değerinin 5.5, 7.0 ve 9.5 olduğu elektrokoagülasyon deneylerinde en yüksek renk ve KOİ gideriminin gözlenmesi beklenir. Şekil 4.18'den de anlaşılacağı üzere özellikle ilk pH'nın 7.0 olduğu elektrokoagülasyon prosesinde KOİ gideriminin daha hızlı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle paslanmaz çelik elektrotlar için optimum elektrokoagülasyon pH'sı 7.0 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.18 : Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($KOI_0 = 3395$ mg/L, NaCl = 2000 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm²; pH_{son} = 4.4-12.2, t = 60 dak)

Tablo 4.7'de başlangıç pH'sının KOİ ve renk giderimi yanında, son pH ve oluşan çamur miktarları üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.7: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($KOI_0 = 3394$ mg/L, ort $A_{436,0} = 1,246$ cm⁻¹, ort $A_{525,0} = 1,208$ cm⁻¹, ort $A_{620,0} = 0,956$ cm⁻¹, NaCl = 2000 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm²; pH_{son} = 4.4-12.2, t = 60 dak)

pH	Son pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk (cm ⁻¹)			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
3.5	4.43	1615	53	0.240	0.002	0.002	81	100	100	1816
5.5	7.58	1495	55	0.211	0.002	0.001	83	100	100	623
7.0	8.35	1515	55	0.095	0.001	öad*	92	100	100	420
9.5	8.01	1590	54	0.456	0.003	0.001	63	100	100	1693
11.5	12.19	1625	52	0.007	0.004	0.002	99	100	100	3750

* Cihazın ölçüm aralığının dışında bulunmuştur.

Tablo 4.6'dan rengin 436 nm'de ölçülen değerleri dışında tamamen gittiği, sarı rengin reaksiyon sonunda kaldığı görülmektedir. Bu rengin demir ve oluşan demir hidroksit komplekslerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. KOİ giderimlerinin tüm başlangıç pH'larında birbirine yakın olduğu görülmekte, fakat pH 7.0'de reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi sebebiyle reaksiyon daha önce sonlandırılabilir ve elektrik

enerjisi de daha az gerekir. pH'lar tüm deneylerde yükselmiştir ve oluşan çamur miktarları pH 5.5 ve 7.0'de daha az çıkmıştır.

Bu deneyler sonucunda paslanmaz çelik elektrotlarla elektrokoagülasyon proseslerinde optimum koşullar NaCl konsantrasyonu için 2000 mg/L, akım yoğunluğu 44 mA/cm² ve pH 7.0 olarak seçilmiştir.

4.2.3. Alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlar ile yürütülen elektrokoagülasyon deney sonuçları

Alüminyum ve paslanmaz çelik elektrotlar bu deneylerde birlikte kullanılmıştır. Bu deneyler, alüminyum elektrotların dispers boyaların renk ve KOİ gideriminde çok etkili olması, paslanmaz çelik elektrotların ise alüminyum elektrotlara göre daha az çamur oluşturmaları sebebiyle renk ve KOİ giderim veriminin artması, bunun yanında çamur oluşumunun azaltılması amacıyla yapılmışlardır.

Ayrıca bu set deneylerde dispers boya banyosu hazırlanırken ilave edilen yardımcı kimyasal olan dispergator değişmiştir ve bu dispergatorün KOİ'si önceki deneylerde kullanılan dispergatoründen düşük olduğu için boya banyosunun KOİ'si de azalmıştır.

Alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlarla yürütülen deneylerde iki çift alüminyum, bir çift paslanmaz çelik elektrot kullanılarak hibrit elektrokoagülasyon gerçekleştirilmiştir. Bunun sebebi, elektrokoagülasyon deney düzeneğinin üç çift elektrottan oluşması yani eşit sayıda elektrot çifti olmamasından ve hibrit deneylerinden önce gerçekleştirilen deneyler sonucunda dispers boya banyosuyla paslanmaz çelik elektrotlara göre alüminyum elektrotların daha iyi sonuç vermesi neticesinde alüminyum elektrotlar daha fazla kullanılmıştır.

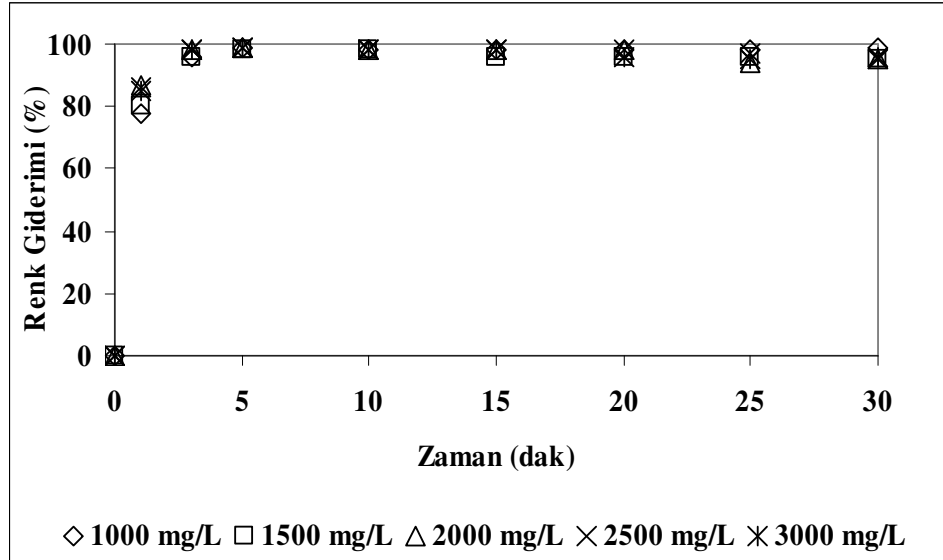
4.2.3.1. Elektrolit konsantrasyonunun proses verimine etkisi

NaCl konsantrasyonunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla sentetik dispers boya banyosu elektrokoagülasyon deneyleri ile sabit akım yoğunluğu (44 mA/cm²), başlangıç pH'sında (pH₀ = 7.0) ve reaksiyon süresinde (t = 30 dak) 1000 – 3000 mg/L arasında değişen NaCl konsantrasyonları ile yürütülmüştür.

- **Renk Giderimi**

Şekil 4.19’da 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 1000 – 3000 mg/L aralığında değişen NaCl konsantrasyonlarında elde edilen % renk giderim verimleri gösterilmektedir. Deneylerde sırasıyla 1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonları denenmiştir.

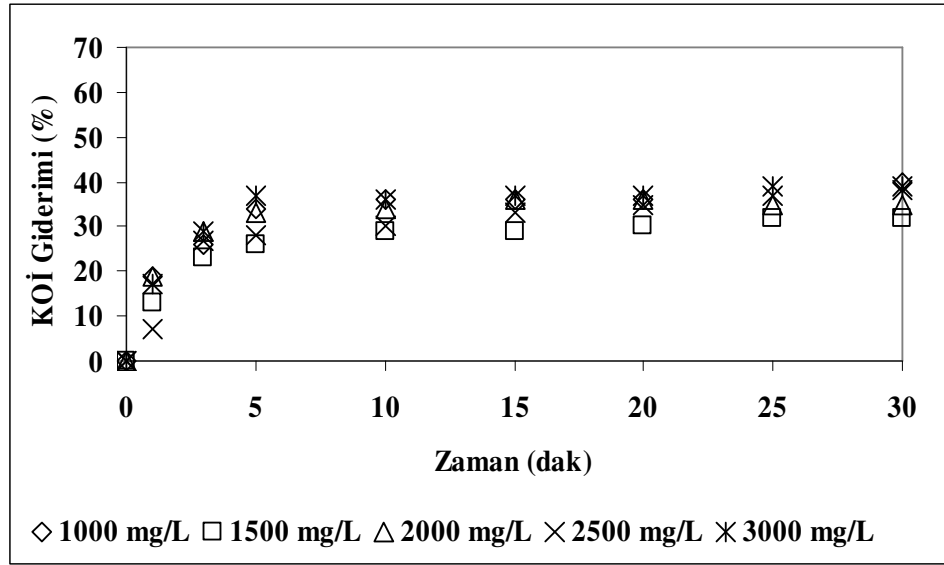
Şekil 4.19’dan alüminyum-paslanmaz çelik elektrotlarla tüm NaCl konsantrasyonlarında rengin ilk 3 dakika sonunda gittiği, % 96-99 renk giderim verimi edildiği görülmektedir. Bu deneylerde alüminyum elektrotların renk giderim veriminde etkisi olduğu görülmektedir. Çünkü alüminyum elektrotların hem daha fazla olması hem de önceki deneylerde ilk 2 dakikada rengi gidermesi buna sebep gösterilebilir.



Şekil 4.19 : Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 0.596 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 0.809 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.504 \text{ cm}^{-1}$, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $\text{pH}_0 = 7.0$, $\text{pH}_{\text{son}} = 10.4-10.8$, $t = 30 \text{ dak}$)

- **KOI giderimi**

Şekil 4.20’de elektrolit konsantrasyonunun elektrokoagülasyon deneylerinde KOİ giderimi üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.20 : Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($KOI_0 = 2500$ mg/L, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $pH_0 = 7.0$, $pH_{son} = 10.4-10.8$, $t = 30$ dak)

Bunun yanında şekil 4.20'ye göre KOİ gideriminin de tüm elektrolit miktarlarında birbirine yakın sonuçlar vermesine karşın, 1000 mg/L NaCl miktarında 5 dakika sonunda % 40 giderim verimi elde edilmiştir. Bu deneyler sonucunda elektrolit miktarının artmasıyla belli bir miktar giderimden sonra KOİ gideriminde bir iyileşme görülmemektedir.

Ayrıca hibrit elektrotlarla gerçekleştirilen deneylerin alüminyum elektrotlarla gerçekleştirilen deneylere paralel gittiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin alüminyum elektrotların daha fazla olması gösterilebilir.

Tablo 4.8'de alüminyum-paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen EK deneylerinde elektrolit konsantrasyonunun renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi, son pH ve çamur miktarları değerlendirilmektedir.

Tablo 4.8'den renk giderim verimlerinin birbirine yakın ve en iyi sonucun 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda elde edildiği görülmüştür. Yine en iyi KOİ giderimi 1000 mg/L NaCl konsantrasyonunda elde edilmiştir. Tüm pH'lar 10'nun üstüne çıkmıştır. Bu da alüminyum, demir hidrosit komplekslerinin ve çökeltilerinin oluşumunun ortak pH aralığı olmasından kaynaklanmaktadır. Alüminyum elektrotların etkisiyle oluşan çamur miktarlarında bir artış gözlenmektedir.

Tablo 4.8: Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (KOİ₀=2500 mg/L, ort A_{436,0} = 0.596 cm⁻¹, ort A_{525,0} = 0.809 cm⁻¹, ort A_{620,0} = 0.504 cm⁻¹, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm², pH₀ = 7.0, pH_{son} = 10.4-10.8, t = 30 dak)

NaCl Miktarı (mg/L)	Son pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Son Renk (cm ⁻¹)			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
1000	10.84	1505	40	0.019	0.009	0.006	97	99	99	4695
1500	10.42	1685	32	0.045	0.040	0.027	92	95	94	5250
2000	10.42	1625	35	0.052	0.043	0.024	92	95	96	5182
2500	10.82	1535	38	0.039	0.040	0.024	93	95	95	5409
3000	10.82	1520	39	0.045	0.029	0.019	92	96	96	5968

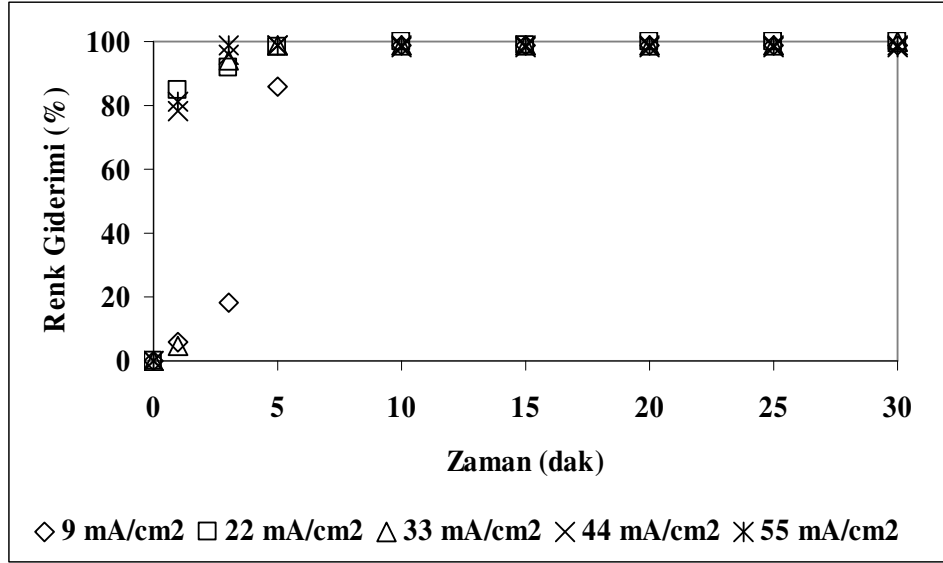
Bu deneyler sonunda alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlu elektrokoagülasyonların alüminyum elektrotlarla yapılan deneylerle paralellik gösterdiği görülmektedir.

4.2.3.2. Akım yoğunluğunun proses verimine etkisi

Akım yoğunluğunun renk ve KOİ giderimi üzerindeki etkisini incelemek için 1000 mg/L NaCl ve 7.0 pH şartlarında 9-55 mA/cm² aralığındaki akım yoğunluklarında 30 dakika boyunca bir set deney yürütülmüştür. Bu deneylerde 55 mA/cm² akım yoğunluğunun üstünde deneyler sağlıklı gerçekleştirilemediği için daha yüksek akım yoğunluklarındaki deneyler değerlendirme dışında bırakılmıştır.

- **Renk giderimi**

Şekil 4.21’de alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlarla 9-55 mA/cm² akım yoğunlukları arasında gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneylerinde, akım yoğunluğunun renk giderimi üzerine etkisi görülmektedir.



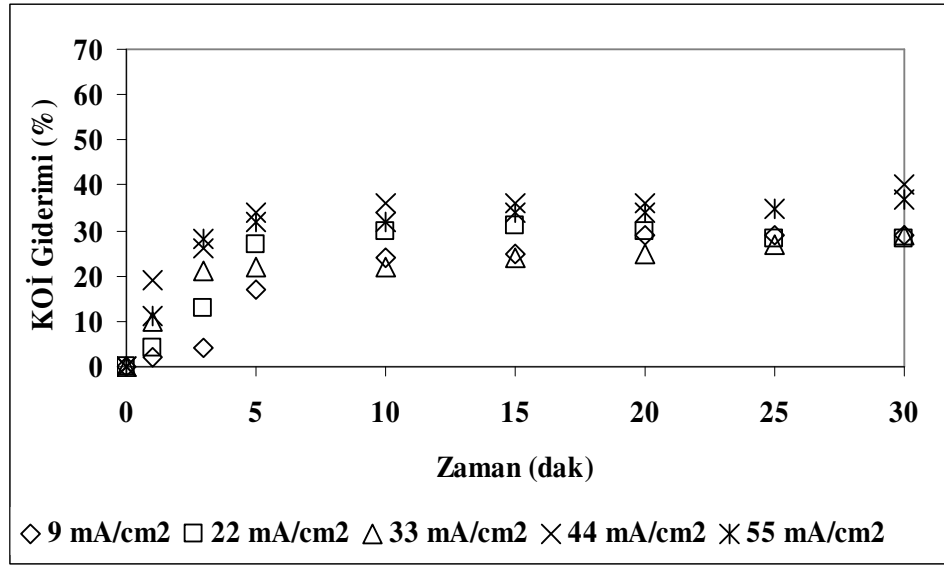
Şekil 4.21 : Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 0.606 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 0.832 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.537 \text{ cm}^{-1}$, NaCl = 1000 mg/L , $\text{pH}_0 = 7.0$, $\text{pH}_{\text{son}} = 9.1-10.8$, $t = 30 \text{ dak}$)

Şekil 4.21'den ilk 10 dakika sonunda rengin giderildiği ve akım yoğunluğunun artmasıyla bu ilk 10 dakika içinde renk giderim hızını artırdığı görülmektedir.

• KOİ giderimi

Şekil 4.22'de alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyonda akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi görülmektedir.

Şekil 4.22'ye göre akım yoğunluğu arttıkça KOİ gideriminde artma ve hızlanma görülmektedir. En yüksek KOİ giderimi % 40 oranında 44 mA/cm² akım yoğunluğunda görülmektedir. Renk ve KOİ giderim verimleri göz önüne alındığında optimum akım yoğunluğu 44 mA/cm² olarak seçilmiştir.



Şekil 4.22 : Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($KOI_0 = 2500$ mg/L, NaCl = 1000 mg/L, $pH_0 = 7.0$, $pH_{son} = 9.1-10.8$, $t = 30$ dak)

Tablo 4.8’de alüminyum-paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde akım yoğunluğunun renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi, son pH ve çamur miktarları özetlenmektedir.

Tablo 4.9: Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Akım Yoğunluğunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($KOI_0 = 2500$ mg/L, ort $A_{436,0} = 0.606$ cm⁻¹, $A_{525,0} = 0.832$ cm⁻¹, $A_{620,0} = 0.537$ cm⁻¹, NaCl = 1000 mg/L, $pH_0 = 7.0$, $pH_{son} = -9.1-10.8$, $t = 30$ dak)

Akım Yoğunluğu mA/cm ²	Son pH	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	Son Renk (cm ⁻¹)			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
9	9.52	1650	29	0.008	0.007	0.002	99	99	100	2212
22	9.30	1790	28	0.019	0.002	0.001	97	100	100	2389
33	9.28	1770	29	0.015	0.003	öad*	97	100	100	5330
44	10.84	1505	40	0.019	0.009	0.006	97	99	99	4695
55	9.06	1565	37	0.029	0.014	0.004	95	98	99	4638

* Cihazın ölçüm aralığının dışında bulunmuştur.

Tablo 4.9’a bakıldığında renk giderimlerinde tüm akım yoğunluklarında tam verim alındığı görülmektedir. KOİ giderimlerinde en iyi sonucun 44 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edildiği görülmektedir. pH’nın reaksiyon süresi boyunca arttığı ve oluşan çamur miktarının akım yoğunluğunun artmasıyla genelde arttığı gözlenmiştir. Ayrıca oluşan çamur miktarlarının daha önce alüminyum elektrotlarla

yapılan EK deneylerine göre daha az olduğu, paslanmaz çelik elektrotlara göre daha fazla olduğu sonucuna varılabilir. Hibrit elektrotlar renk ve KOİ gideriminde alüminyum elektrotlara paralel gitse de çamur oluşumunda hem alüminyum hidroksit hem de demir hidroksitlerin etkisi altında kalmaktadır.

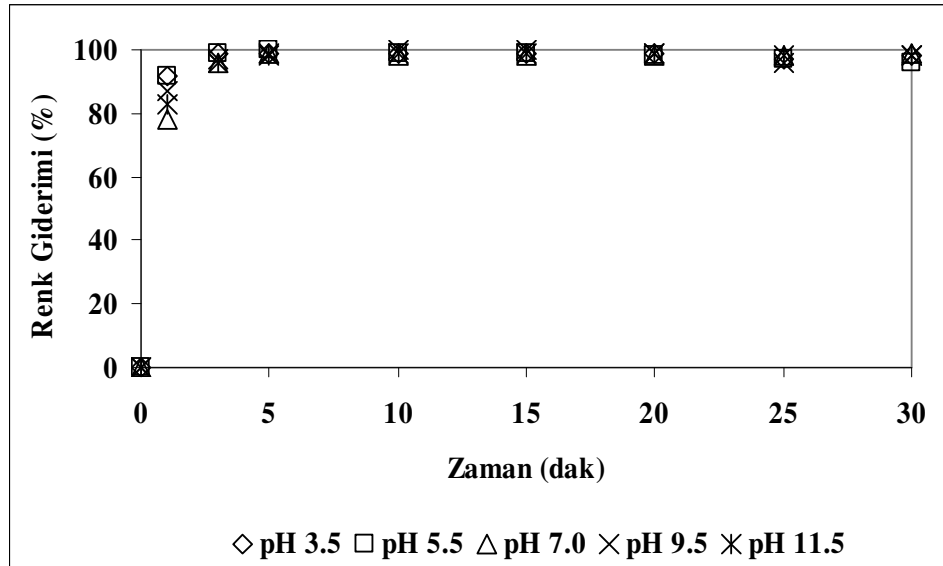
Bu deney setinin sonunda optimum akım yoğunluğu 44 mA/cm² seçilmiştir.

4.2.3.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi

Başlangıç pH'sının renk ve KOİ giderimi üzerindeki etkisini incelemek için 1000 mg/L NaCl ve 44 mA/cm² akım yoğunluğunda pH 3.5-11.5 aralığında 30 dakika boyunca bir set deney yürütülmüştür.

- **Renk giderimi**

Şekil 4.23'de başlangıç pH'sına bağlı olarak alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlarıyla yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri sonucu oluşan renk giderim verimleri görülmektedir.

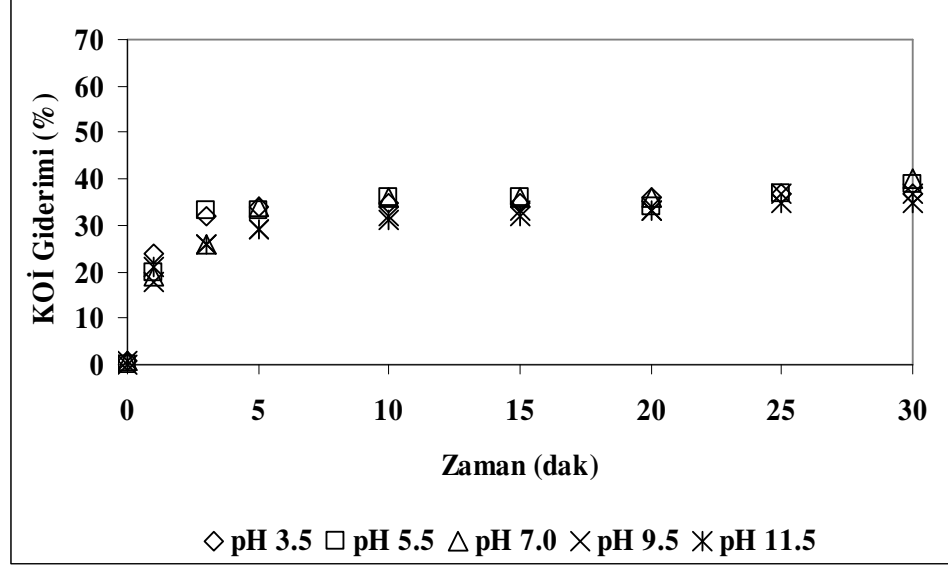


Şekil 4. 23 : Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort $A_{436,0} = 0.625 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 0.889 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.547 \text{ cm}^{-1}$, NaCl = 1000 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm², pH_{son} = 4.9-10.8, t = 30 dak)

Şekil 4.23'e göre rengin ilk 3 dakikada tamamına yakını gitmekte ve % 96-98 verime ulaşmaktadır.

- **KOİ giderimi**

Şekil 4.24’de başlangıç pH’sına bağlı olarak alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlarıyla yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri sonucu oluşan KOİ giderim verimleri görülmektedir.



Şekil 4.24 : Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH’sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($KOI_0 = 2500$ mg/L, $NaCl = 1000$ mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm², $pH_{son} = 4.9-10.8$, $t = 30$ dak)

Şekil 4.24’e göre, başlangıç pH’larına bağlı olarak KOİ gideriminde genelde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. En iyi KOİ giderimi pH 5.5 ve 7.0’da görülmektedir. Bunun nedeni reaksiyon süresi boyunca pH’nın alüminyum hidroksit ve demir hidroksit çökeltileri oluşacak pH’ya daha kolay gelmeleri gösterilebilir. pH 7.0’de % 40 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Tablo 4.10’da alüminyum-paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde başlangıç pH’sının renk ve KOİ giderimi üzerine etkisi, son pH ve çamur miktarları özetlenmektedir.

Tablo 4.10’a göre renk giderimleri tüm başlangıç pH’larında % 94-98 verim görülmektedir. KOİ giderimleri en iyi pH 7.0’da elde edilmiştir. pH’lar reaksiyon süresi boyunca alüminyum ve demir hidroksit çökeltilerinin oluşacağı pH şartlarına göre yükselmiştir. Oluşan çamur miktarları arasında yine önceki alüminyum ve

paslanmaz çelik elektrotlarıyla yapılan deneylere göre ikisinin arasında değerler çıkmaktadır.

Tablo 4.10: Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Dispers Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (KOİ₀ = 2500 mg/L, ort A_{436,0} = 0.625 cm⁻¹, ort A_{525,0} = 0.889 cm⁻¹, ort A_{620,0} = 0.547 cm⁻¹, NaCl = 1000 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm², pH_{son} = 4.9-10.8, t = 30 dak)

Başlangıç pH'sı	Son pH	KOİ (mg/l)	KOİ Giderimi (%)	Son Renk (cm ⁻¹)			Renk Giderimi (%)			AKM (mg/L)
				436 nm	525 nm	620 nm	436 nm	525 nm	620 nm	
3.5	4.96	1560	37	0.033	0.022	0.013	95	98	98	4336
5.5	10.00	1515	39	0.033	0.033	0.024	94	96	95	4613
7.0	10.84	1505	40	0.019	0.009	0.006	97	99	99	4695
9.5	10.39	1565	37	0.026	0.024	0.018	96	98	97	4748
11.5	10.65	1635	35	0.032	0.018	0.009	95	98	98	4187

Alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlarıyla yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde optimum koşullar NaCl konsantrasyonu için 1000 mg/L, akım yoğunluğu 44 mA/cm² ve pH 7.0 olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda oluşan çamur miktarı 4695 mg/L AKM'dir.

4.3. Biyolojik Arıtılabilirlik Deneyleri

Kimyasal + biyokimyasal entegre arıtma, toksik ve/veya zor ayrışan endüstriyel organik kirleticiler için çok etkili ve aynı zamanda daha ekonomik bir arıtma alternatifi olarak önerilmektedir (Chamarro ve diğ.,2001; Lee, 2001; Marko ve diğ.,1997). Scherrer ve diğ. (2004) kimyasal ön arıtmadan sonra spesifik tür kirleticiye alıştırılmamış tek bir biyokültürün karıştırılması ve/veya arıtma şartları daha iyi bir biyolojik arıtılabilirlik sonuçları elde edilebileceğini iddia etmektedir. Tablo 4.11'de, hacimsel olarak % 20 oranında arıtılmamış ve % 40 elektrokoagülasyon ile ön arıtılmış (alüminyum elektrotları ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon için deneysel koşullar: ilk pH = 7.3; uygulanan akım yoğunluğu = 44 mA/cm²; NaCl konsantrasyonu = 2500 mg/L paslanmaz çelik elektrotları ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon için deneysel koşullar: ilk pH = 7.0; uygulanan akım yoğunluğu = 44 mA/cm² ; NaCl konsantrasyonu = 2000 mg/L; alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotları ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon için deneysel koşullar: ilk pH = 7.0; uygulanan akım yoğunluğu = 44 mA/cm²; NaCl konsantrasyonu = 1000 mg/L) sentetik dispers boya banyo atıksuyu + % 60-80

oranında da sentetik evsel atıksu (giriş KOİ = 500 mg/L) içeren boya banyosu atıksuyu karışımı için elde edilen biyolojik KOİ giderim verimleri aktif çamur ile biyolojik arıtma koşulları ile birlikte verilmiştir.

Tablo 4.11: Ham Dispers Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi İle Ön Arıtılmış Dispers Boya Banyosunun Biyolojik Arıtma Sonuçları

Arıtma Prosesleri	KOİ Giderimi* (%)	Son KOİ (mg/L)
Ham Dispers Boya Banyosu (KOİ ₀ DBB ^{**} + SEA ^{***} = 1080 mg/L)	91	101
Elektrokoagülasyon (Al-EK ^{****} + Biyolojik arıtma (DBB + SEA karışımı için KOİ ₀ = 965 mg/L) ön arıtma koşulları: pH ₀ = 7.3; Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm ² ; NaCl = 2500 mg/L; t = 30 dak, V _r = 1500 mL)	94	57
Elektrokoagülasyon (PÇ-EK ^{*****} + Biyolojik arıtma (DBB + SEA karışımı için KOİ ₀ = 965 mg/L) ön arıtma koşulları: pH ₀ = 7.0; Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm ² ; NaCl = 2000 mg/L; t = 60 dak, V _r = 1500 mL)	93	65
Elektrokoagülasyon (Al-PÇ-EK ^{*****} + Biyolojik arıtma (DBB + SEA karışımı için KOİ ₀ = 990 mg/L) ön arıtma koşulları: pH ₀ = 7.0 ; Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm ² ; NaCl = 1000 mg/L; t = 30 dak, V _r = 1500 mL)	86	143

* Atıksu karışımının Dispers boya banyo içeriği için hesaplanan % KOİ giderimi

** Dispers boya banyosu

*** Sentetik evsel atıksu

**** Alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon sonundaki numune

***** Paslanmaz çelik elektrotlarla elektrokoagülasyon sonundaki numune

***** Alüminyum-paslanmaz çelik elektrotlarla elektrokoagülasyon sonundaki numune

Tablodan anlaşılabacağı üzere, ham dispers boya banyo atıksuyu için % 91, elektrokoagülasyonla ön arıtılmış dispers boya banyo atıksuyu (alüminyum elektrotlarla % 94, paslanmaz çelik elektrotlarla % 93 ve alüminyum-paslanmaz çelik elektrotlarla (hibrit) % 86 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Başka bir deyişle alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonla arıtılmış boya banyosunun KOİ giderimi % 64'ten % 94'e, paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonla arıtılmış boya banyosunun KOİ giderimi % 55'ten % 93'e,

alüminyum-paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonla arıtılmış boya banyosunun KOİ giderimi % 40'tan % 86'ya yükselmiştir.

Biyolojik arıtma sonunda elektrokoagülasyon deneyleri sonunda kalan KOİ'nin büyük bir kısmı giderilmektedir. Özellikle elektrokoagülasyonla pH tamponu olarak kullanılan asetik asidin giderilemediği görülmüş, bu asetik asidin mikroorganizmalar tarafından besin olarak kullanılabileceği ve bu şekilde KOİ'yi oldukça iyi giderdiği sonucuna varılabilir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, sentetik dispers boya banyosu atıksularının koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesi ile ön arıtılabilirliği ve bu proseslerin dispers boya banyosu atıksularının arıtılmasında KOİ, renk giderimi ve çamur miktarı açısından performansları incelenmiştir. Ayrıca arıtılmamış sentetik dispers boya banyo atıksuyu ve alüminyum, paslanmaz çelik ve alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlar ile yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde renk ve KOİ giderim hızları ve verimleri açısından en iyi performans ile sonuçlanan dispers boya banyo atıksularının daha sonra biyolojik arıtılabilirliği incelenmiştir. Gerçekleştirilen koagülasyon, elektrokoagülasyon ve biyolojik arıtılabilirlik deneyleri çerçevesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

5.1. Koagülasyon Deneyleri

Alum, demir(II) sülfat ve demir(III) klorür koagülanlarıyla yapılan koagülasyon deneyleri sonucunda optimum dozajda (alum için 1600 mg/L, demir (II) sülfat için 400 mg/L, demir(III) klorür için 1200 mg/L) % 99 renk ve % 50-60 KOİ giderimi elde edilmiştir. Koagülasyon sonunda metal hidroksit formunda çöken çamurun 400-1000 mg/L AKM arısında olduğu görülmüştür. Koagülasyon deneyleri sonunda en az çamur alum koagülanıyla optimum şartlarda 495 mg/L AKM olarak gözlenmiştir. Dispers boyaların hidrofobik yapısından dolayı iyi çökmesi sonucu koagülasyon deneyleriyle renk tamamen giderilebilmekte, KOİ ise kısmen giderilebilmektedir. KOİ'nin tam olarak giderilememesinin sebebi yardımcı kimyasalların zor ayrışabilen yapıya sahip olmasıdır.

5.2. Elektrokoagülasyon Deneyleri

5.2.1. Alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri

Sentetik olarak hazırlanan dispers boya banyosunun alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyonu için optimum koşullarda elektrolit konsantrasyonu 2500 mg/L, akım yoğunluğu 44mA/cm² ve başlangıç pH'sı 7.3 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda 2 dakika sonunda en yüksek renk ve KOİ gideriminin elde edildiği ve elektrik enerjisi ihtiyacının da reaksiyon süresine bağlı olarak düştüğü sonucuna varılmaktadır. Bunun yanında reaksiyon süresinin az olmasında dolayı oluşan çamur miktarı da azalmıştır. Optimum koşullarda en yüksek KOİ giderimi % 64 oranında elde edilmiştir. pH = 3.5'de (orijinal dispers boya banyosu pH =3.0) yine en yüksek KOİ giderimi elde edilebilmekte fakat pH = 7.3'e göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Elektrik enerjisi masraflarını da göz önüne alırsak pH = 7.3 en uygun pH'dır.

5.2.2. Paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri

Sentetik olarak hazırlanan dispers boya banyosunun paslanmaz çelik elektrotlarla elektrokoagülasyonu için optimum koşullarda elektrolit konsantrasyonu 2000 mg/L, akım yoğunluğu 44 mA/cm² ve başlangıç pH'sı 7.0 olarak belirlenmiştir. Renk ve KOİ'nin büyük kısmının 2 dakika sonunda giderildiği fakat 40 dakikadan sonra kararlı hale gelmesi nedeniyle işletme masrafları ve oluşan çamur miktarı artacaktır. Bu koşullarda 60 dakika sonunda en yüksek ve en hızlı renk giderimi % 100 ve KOİ giderimi % 55 olarak elde edilmiştir.

5.2.3. Alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri

Sentetik olarak hazırlanan dispers boya banyosunun alüminyum-paslanmaz çelik (hibrit) elektrotlarla elektrokoagülasyonu için optimum koşullarda elektrolit konsantrasyonu 1000 mg/L, akım yoğunluğu 44 mA/cm², başlangıç pH'sı 7.0 ve reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda ilk 5 dakikada renk % 100, KOİ ise % 40 giderilmiştir. Optimum şartlarda yapılan deney sonucunda oluşan çamur miktarı 4695 mg/L AKM'dir. Alüminyum ve paslanmaz çelik elektrotların

birlikte kullanıldığı elektrokoagülasyon deneyleri neticesinde, alüminyum elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon deneylerine paralel bir renk ve KOİ giderimi gözlenmiştir. Bunun yanında paslanmaz çelik elektrotların etkisiyle oluşan çamur miktarı alüminyum elektrotlara göre azalmıştır. Sonuçta alüminyum elektrotlarda olduğu gibi 5 dakika sürecek bir elektrokoagülasyon sonucunda istenilen renk ve KOİ giderim verimi elde edilmekte, ayrıca oluşan çamur miktarı ve elektrik enerjisi sarfıyatı da zamana bağlı olarak azalmaktadır.

5.3. Ham Dispers Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi ile Ön Arıtılmış Dispers Boya Banyosunun Biyolojik Arıtılabilirliği

Biyolojik arıtılabilirlik deney sonuçları elektrokoagülasyon ile ön arıtmı gerçekleştirilmiş dispers boya banyosunun biyolojik arıtılabilirliğinde ham dispers boya banyosuna göre gelişme elde edildiğini göstermektedir. Ham dispers boya banyosunun biyolojik arıtma sonucunda KOİ konsantrasyonu 101 mg/L'ye, alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon ile ön arıtmı gerçekleştirilmiş dispers boya banyosunun biyolojik arıtma sonunda KOİ konsantrasyonu 57 mg/L'ye, paslanmaz çelik elektrotlarla elektrokoagülasyon ile ön arıtmı gerçekleştirilmiş dispers boya banyosunun biyolojik arıtma sonucunda KOİ konsantrasyonu 65 mg/L'ye, alüminyum-paslanmaz çelik elektrotlarla ön arıtılmış dispers boya banyosunun biyolojik arıtma sonucunda KOİ konsantrasyonu 143 mg/L'ye düşmüştür. Ayrıca biyolojik arıtılabilirlik deneyleri sonucunda önemli ölçüde renk gideriminin de olduğu görülmüştür.

5.4. Öneriler

Yapılan koagülasyon, elektrokoagülasyon ve biyolojik arıtılabilirlik deneyleri sonucunda dispers boya banyo atıksuları için en uygun arıtım yöntemi bulunmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda koagülasyonun dispers boya banyolarının renk gideriminde çok etkili, KOİ gideriminde ise ön arıtma yöntemi olarak kullanılabileceği görülmektedir. Hatta alum ile koagülasyon hem renk ve KOİ hem de oluşan çamur miktarının az olması bakımından en uygulanabilir yöntem olarak tavsiye edilebilir.

Elektrokoagülasyon yönteminde ise alüminyum elektrotlarla yapılan deneyler diğer paslanmaz çelik elektrotlara göre kısa sürede iyi bir renk ve KOİ giderimi sağlamak

açısından daha uygundur. Alüminyum elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde optimum şartlar olan NaCl konsantrasyonu 2500 mg/L, akım yoğunluğu 44 mA/cm² ve pH 7.3'de 2 dakika reaksiyon sonunda renk giderimi % 100, KOİ giderimi % 64, oluşan çamur miktarı ise 300 mg/L bulunmuştur. Alüminyum elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyonda 30 dakika reaksiyon süresinde diğer elektrotlara göre çok fazla çamur oluşumu olsa da, reaksiyon süresi kısa tutulduğunda elektrik ihtiyacı da azalacak ve işletme masrafları da buna bağlı olarak düşecektir. Bu nedenle en uygun ön arıtma metodu olarak tavsiye edilebilir. Bunun yanında koagülasyona göre ek bir koagülan ilavesi gerekmediğinden kimyasal masrafı azalmaktadır.

Farklı elektrot ve elektrot gruplarıyla optimum koşullar altında yapılan elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda ön arıtımı tamamlanan dispers boya banyo atıksuları ve arıtılmamış dispers boya banyo atıksuyu biyolojik arıtılabilirlik deneylerine tabi tutulmuştur. Biyolojik arıtılabilirlik deneyleri sonucunda KOİ giderimi bakımından % 86-90 civarında bir verim elde edilmiştir. Sonuçlar biyolojik arıtılabilirlik deneylerinin dispers boya banyo atıksularının arıtımında uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca dispers boya banyo atıksuları için önce alüminyum elektrotlarla kısa süre elektrokoagülasyon yapıp, daha sonra biyolojik arıtma yapıldığında KOİ giderimi açısından biraz daha iyi sonuçlar elde edilecektir.

KAYNAKLAR

APHA-AWWA-WPCF, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington DC.

Arslan I. (2001). Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation, and ferrous iron-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, **B85**, 229–241.

Aspland, J.R., (1997). Textile Dyeing and Coloration, American Association of Textile Chemists and Colorists, RTP, NC.

Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O.T., Sozbir, 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, **37**, 117–125.

Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990. Boyarmadde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul.

Benefield, L.D., Judkins, J.J.Jr. and Weand, L.B., 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Pretice-Hall, Inc., Endlewood

Bhattacharya, S.K., 1992. Treatment of textile wastes, in Handbook of Industrial Waste Treatment Vol. 1, 307 – 322, Eds. Wang L..K. & Wang M.H.S., Marcel Deker Inc. Cliffs, New Jersey.

Buckley, C.A., 1992. Membrane tecnology for the treatment of dyehouse effluents. *Water Science and Technology*, **25 (10)**, 203 – 209.

Cameselle, C., Pazos, M. and Sanroman, M.A., 2005. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up. *Chemosphere*, **60**, 817 – 822.

Can, O.T., Kobya, M., Demirbas, E. and Bayramoglu, M., 2005. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*, **62**, 181 – 187.

- Chamarro, E., Marco, A. ve Esplugas, S.** 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, **35**, 1047 – 1051.
- Chen, G.,** 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, **38**, 11–41.
- Chen, X., Chen, G. and Yue, P.L.,** 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, **19**, 65 – 76.
- Dhale, A.D. ve Mahajani V.V.** 2000. Studies in treatment of disperse dye waste: membrane – wet oxidation process. *Waste Management*, **20**, 85 – 92.
- Do, J.S. and Chen, M.L.,** 1994. Decolorization of dye containing solutions by electrocoagulation. *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**, 785 – 790.
- Easton, J. R.** 1995. The dye maker's view, in: Cooper, P. (ed.), *Colour in Dyehouse Effluent*, pp. 6-21, The Society of Dyers and Colorists, Alden Press, Oxford.
- EPA,** 1996. Manual best management practices for pollution prevention in textile industry, US Environment Protection Agency, EPA-625/R-96/004, Washington.
- Fernandes, A., Mora, A., Magrinho, M., Lopes, A. and Gonçalves, I.,** 2004. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, **61**, 287–296.
- Frijters, C.T.M.J., Vos R.H., Scheffer, G. and Mulder, R.** 2006. Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system. *Water Research*, **40**, 1249-1257.
- Gaehr, F., Hermanutz, F., Oppermann, W.,** 1994. Ozonation an important technique to comply with new German Laws for textile wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **30**, 255 – 263.
- Gardner, D.A., Holdsworth, T.J., Shaul, G.M., Dostol, K.A. and Betowski, L.D.,** 1990. Aerobic and Anaerobic Treatment of C. I. Disperse Blue 79 Report, EPA 600/S2-89/051, Washington, D.C.

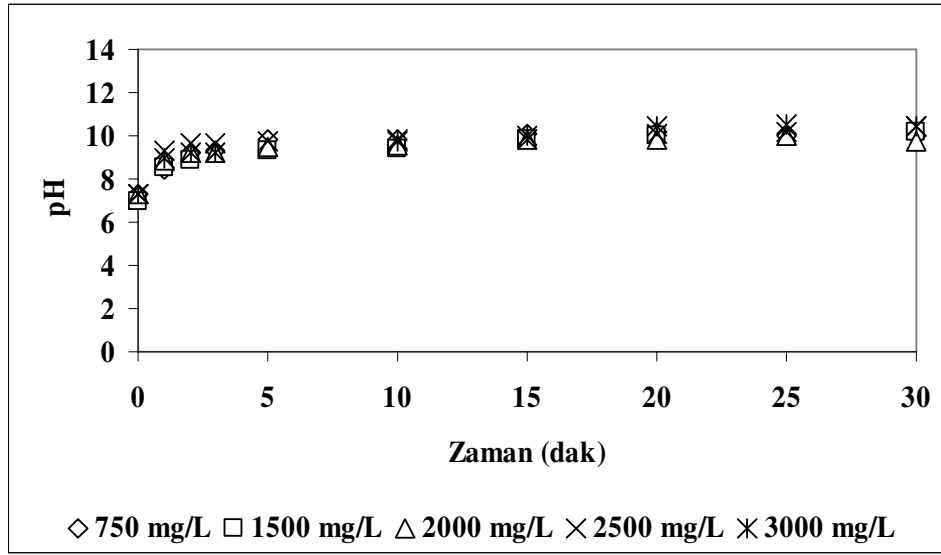
- Golder, A.K., Hridaya, N., Samanta, A.N. and Ray, S.,** 2005. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, **137 (1-3)**, 134 – 140.
- Gregor, K.H.,** 1992. Oxidative decolorization of textile wastewater with advanced oxidation processes. Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation, Vol. 2, 161 – 186.
- ISO,** 1986. Water quality. Determination of chemical oxygen demand. Ref. Nr. ISO 6060.
- Jeffreys, H. and Bullen, K.E.,** 1940. Seismological Tables, Brit. Assoc. Advancement Sci., Gray-Milne Trust, London.
- Khemis, M. Leclerc, J.P., Tanguy, G., Valentin, G. and Lapique, F.** 2006. Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model. *Chemical Engineering Science*, **61**, 3602-3609.
- ISO,** 1986. Water Quality - Oxygen Demand Inhibition Assay by Activated Sludge. Ref. Nr. ISO 8192.
- Kim, H.G., Park, C., Yang, J., Lee, B., Kim, S.S. ve Kim, S.** 2007. Optimization of backflushing conditions for ceramic ultrafiltration membrane of disperse dye solutions. *Desalination*, **202**, 150–155.
- 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.
- Kuo, W.G.,** 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, **26**, 881 –886.
- Lee, B.D.** 2001. A hybrid Fenton oxidation-microbial treatment for soil highly contaminated with benz(a)anthracene. *Chemosphere*, **43**, 1127–1132.
- Liakou, S., Pavlou, S. and Lyberatos, G.** 1997. Ozonation of azo dyes. *Water Science and Technology*, **35(4)**, 279-286.

- Marco, A., Esplugas, S. and Saum, G.** 1997. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **354**, 321–327.
- Mo, J., Hwang, J.E., Jegal, J. and Kim, J.,** 2005. Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. *Dyes and Pigments*, Baskıda.
- Mollah, M.Y., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L.,** 2001. Electrocoagulation (EC) - science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 29 – 41.
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M. ve Kettrup, A.** 2004. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study. *Dyes and Pigments*, **60**, 61–68.
- Pratt, H.D. Jr., Ph.D. dissertation,** 1968. A Study of the Degradation of Some Azo Disperse Dyes in Waste Disposal Systems, Georgia Institute of Technology, Atlanta.
- Rebhun, M. and Lurie, M.,** 1993. Control of organic matter by coagulation and floc separation. *Water Science and Technology*, **27**, 1 – 20.
- Reife, A. and Freeman, S.,** 1996. Environmental chemistry of dyes and pigments, John Wiley & Sons Inc., Canada.
- Sanroman, M.A., Pazos, M., Ricart, M.T. and Cameselle, C.,** 2005. Decolourisation of textile indigo dye by DC electric current. *Engineering Geology*, **77**, 253–261.
- Scherer, E. M., Wang, Q.-Q., Hay, A. G. and Lemley A. T.** 2004. The binary treatment of aqueous metribuzin using anodic Fenton treatment and biodegradation *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **47**, 154–161.
- Scott, K.,** 1995. Electrochemical Processes of Clean Technology, Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, pp. 12 – 62.
- Shen, Z., Wang, W., Jia, J., Ye, J., Xue Feng, X.ve Peng, A.** 2001. Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system. *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 107–116.

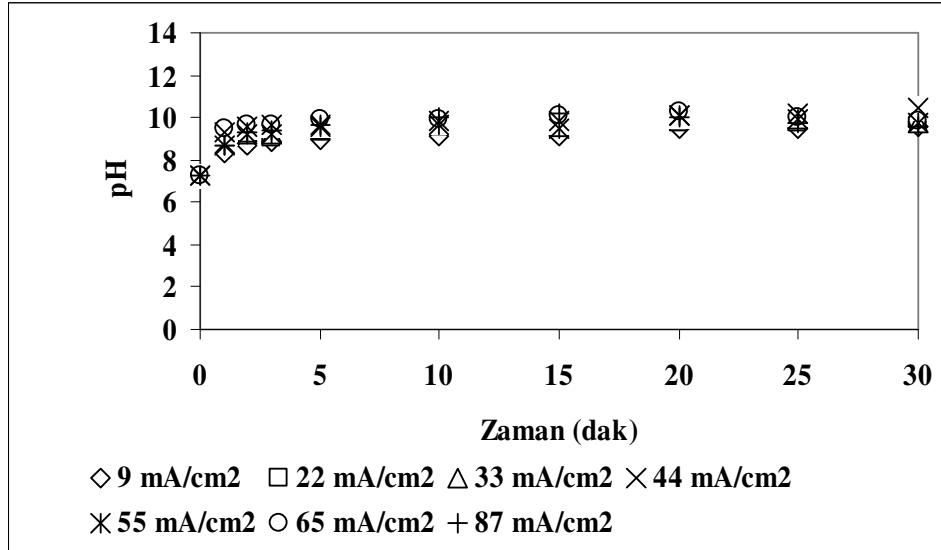
- Slokar, Y. M. and Majcen Le Marechal, A.,** 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, **37**(4), 335–356.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino,C., ve Kaul, S. N.,** 2000. A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent PII: S0043-1354(00)00487-5.
- Ujhelyiova, A., Bolhova, E., Oravkinova, J., Tiňo, R. ve Marcincin, A.** 2007. Kinetics of dyeing process of blend polypropylene/polyester fibres with disperse dye. *Dyes and Pigments*, **72**, 212 – 216.
- Umbuzeiro,G., Freeman, H., Warren, S. H., Kummrow, F., Larry D. Claxton, L. D.** (2005). Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay *Food and Chemical Toxicology*, **43**, 49–56.
- Wiley, J.** 1993. Dyes, Environmental Chemistry *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp.753–784, Fourth Ed., Volume No.8, New York.
- Woytowich, D.L., Dalymple, C.W. and Britton, M.G.,** 1993. Electrocoagulation (CURE) treatment of ship bilgewater for the US coast Guard in Alaska. *J. Marine Technology Society*, **27**, 62 – 75.
- Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H. ve Gu, J.D.** 2004. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, **57**, 595–600.
- Zhao, X. and Hardin, I.R.** 2007. HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*. *Dyes and Pigments*, **73**, 322-325.

EKLER

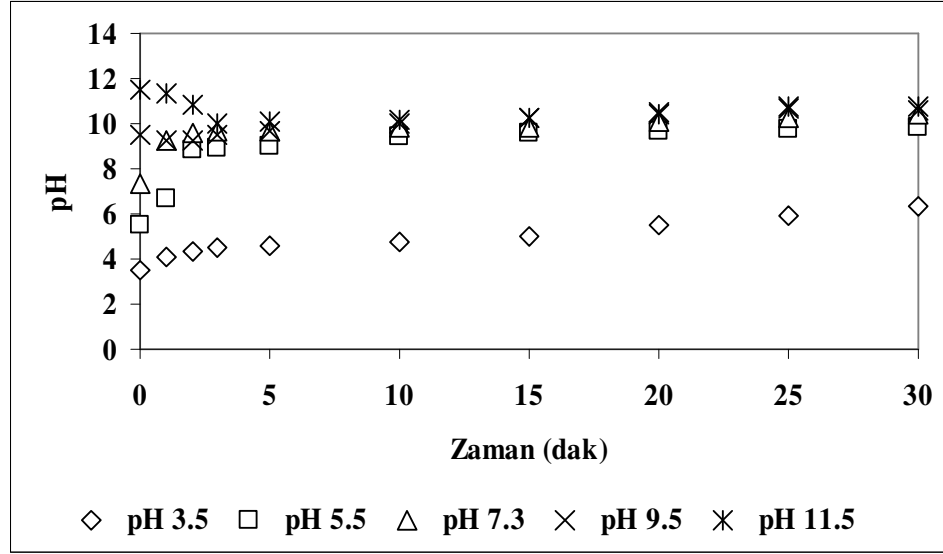
EK A



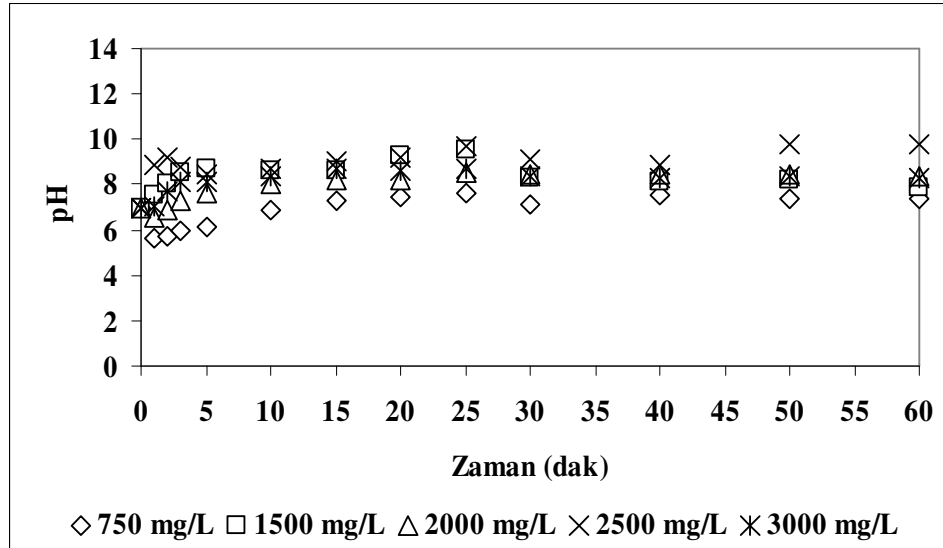
Şekil A.1: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($KOI_0 = \text{ort } A_{436,0} = 0.992 \text{ cm}^{-1}$, $\text{ort } A_{525,0} = 0.910 \text{ cm}^{-1}$, $\text{ort } A_{620,0} = 0.616 \text{ cm}^{-1}$, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $pH_0 = 7.3$, $t = 30 \text{ dak}$)



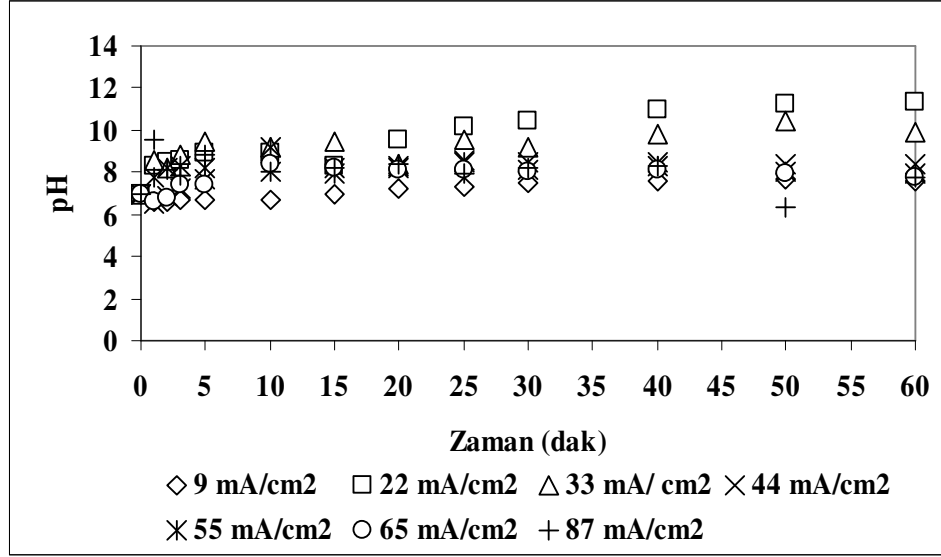
Şekil A.2: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Yoğunluklarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($KOI_0 = 3400 \text{ mg/L}$, $\text{ort } A_{436,0} = 1.150 \text{ cm}^{-1}$, $\text{ort } A_{525,0} = 1.093 \text{ cm}^{-1}$, $\text{ort } A_{620,0} = 0.748 \text{ cm}^{-1}$, $\text{NaCl} = 2500 \text{ mg/L}$, $pH_0 = 7.3$, $t = 30 \text{ dak}$)



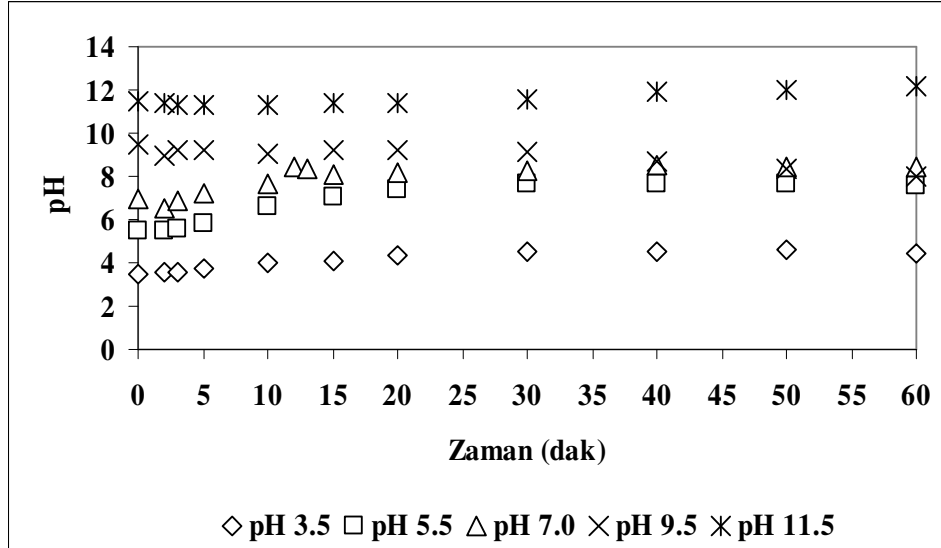
Şekil A.3: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında Miktarlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($KOI_0 = 3436$ mg/L, ort $A_{436,0} = 0.940$ cm⁻¹, ort $A_{525,0} = 0.871$ cm⁻¹, ort $A_{620,0} = 0.600$ cm⁻¹, NaCl = 2500 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm², t = 30 dak)



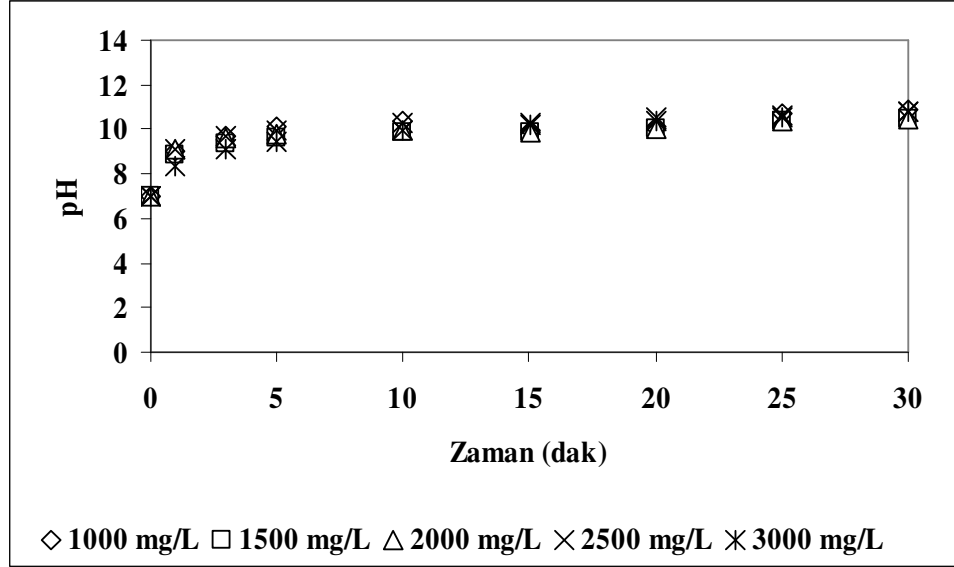
Şekil A.4: Paslanmaz Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($KOI_0 = 3441$ mg/L, ort $A_{436,0} = 1.271$ cm⁻¹, ort $A_{525,0} = 1.128$ cm⁻¹, ort $A_{620,0} = 0.905$ cm⁻¹, Akım yoğunluğu = 44 mA/cm², pH₀ = 7, t = 60 dak)



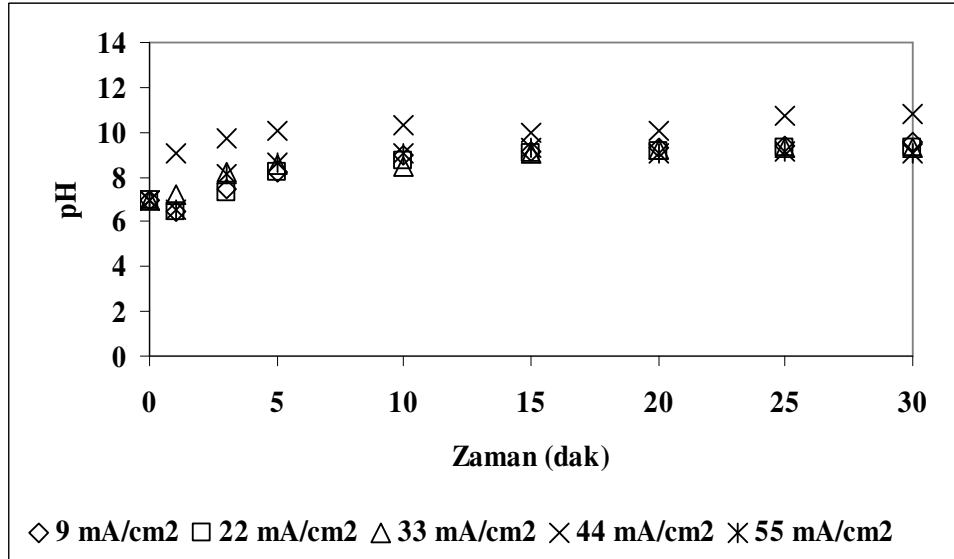
Şekil A.5: Paslanmaz Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Yoğunluklarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi (KOİ₀ = 3353 mg/L, ort A_{436,0} = 1.312 cm⁻¹, ort A_{525,0} = 1.069 cm⁻¹, ort A_{620,0} = 0.854 cm⁻¹, NaCl = 2000 mg/L, pH₀ = 7.0, t = 60 dak)



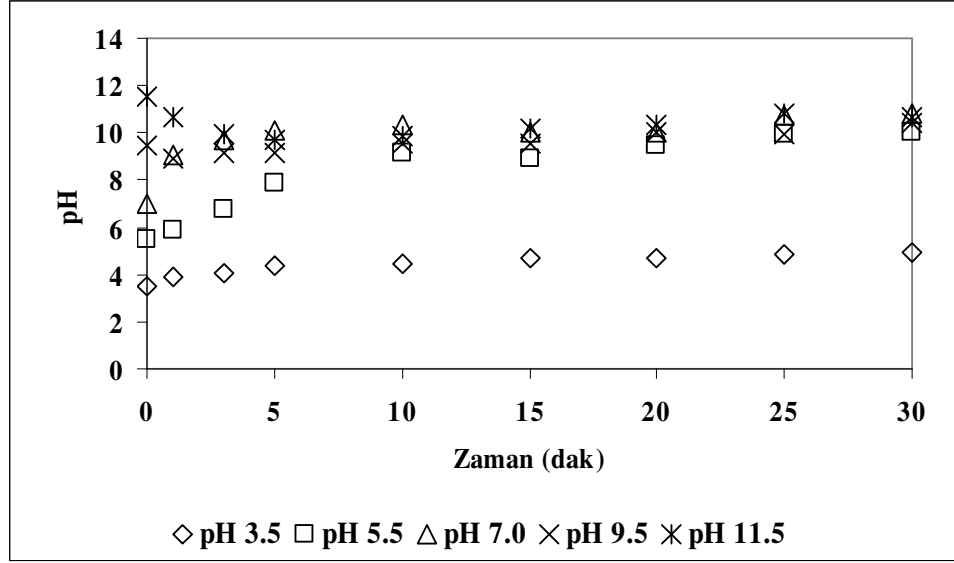
Şekil A.6: Paslanmaz Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında pH'nın Zamana Karşı Değişimi (KOİ₀ = 3394 mg/L, ort A_{436,0} = 1,246 cm⁻¹, ort A_{525,0} = 1,208 cm⁻¹, ort A_{620,0} = 0,956 cm⁻¹, NaCl = 2000 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm²; t = 60 dak)



Şekil A.7: Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zaman Karşı Değişimi ($KOI_0=2500$ mg/L, ort $A_{436,0} = 0.596$ cm^{-1} , ort $A_{525,0} = 0.809$ cm^{-1} , ort $A_{620,0} = 0.504$ cm^{-1} , Akım yoğunluğu = 44 mA/cm², $pH_0 = 7.0$, $t = 30$ dak)

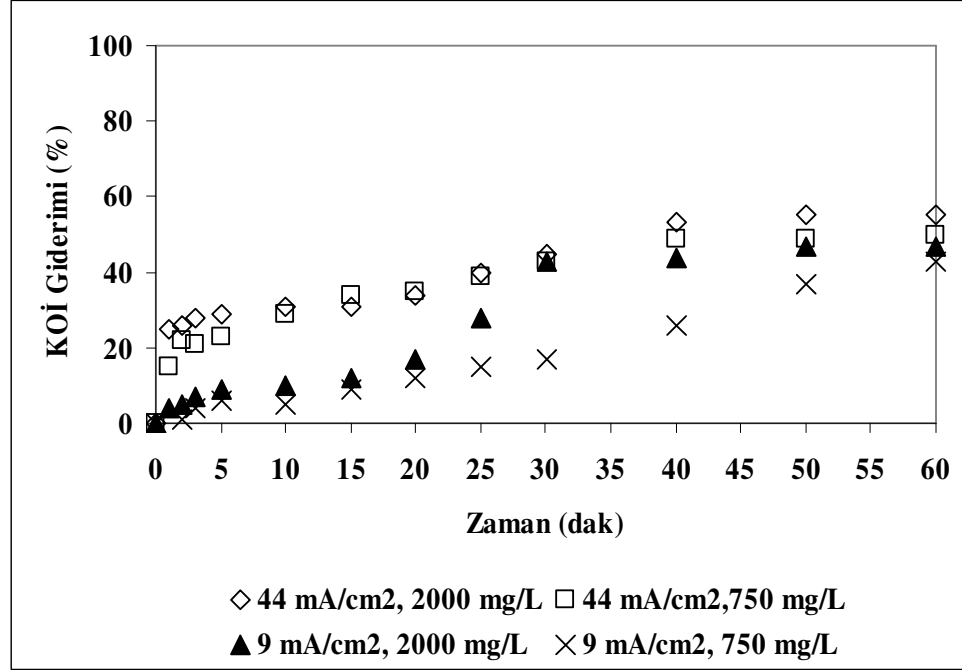


Şekil A.8: Alüminyum-Paslanmaz Çelik (Hibrit) Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Yoğunluklarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($KOI_0=2500$ mg/L, ort $A_{436,0} = 0.606$ cm^{-1} , ort $A_{525,0} = 0.832$ cm^{-1} , ort $A_{620,0} = 0.537$ cm^{-1} , NaCl = 1000 mg/L, $pH_0 = 7.0$, $t = 30$ dak)



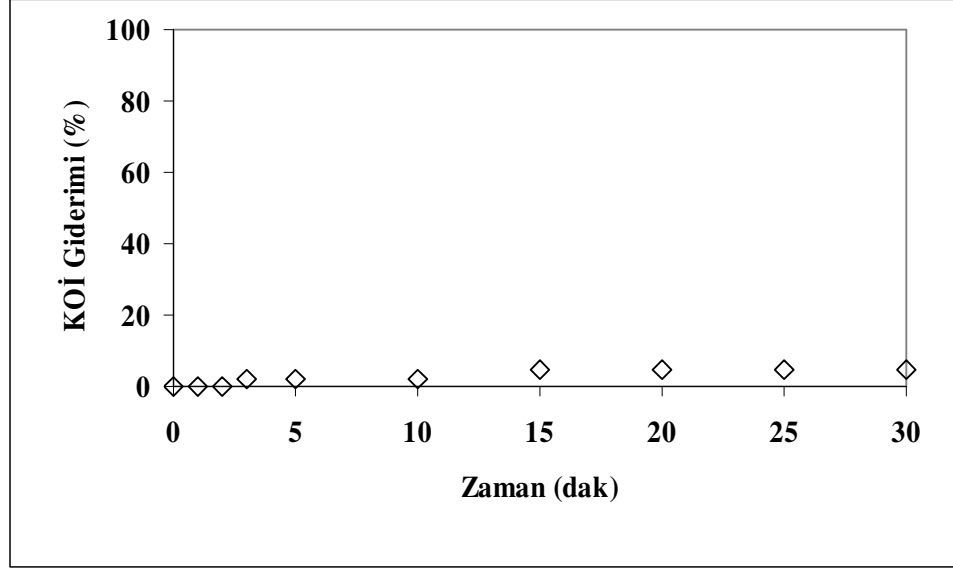
Şekil A.9: Alüminyum-Paslanmaz Çelik(Hibrit) Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($KOI_0 = 2500 \text{ mg/L}$, $ort A_{436,0} = 0.625 \text{ cm}^{-1}$, $ort A_{525,0} = 0.889 \text{ cm}^{-1}$, $ort A_{620,0} = 0.547 \text{ cm}^{-1}$, $NaCl = 1000 \text{ mg/L}$, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm^2 , $t = 30 \text{ dak}$)

EK B

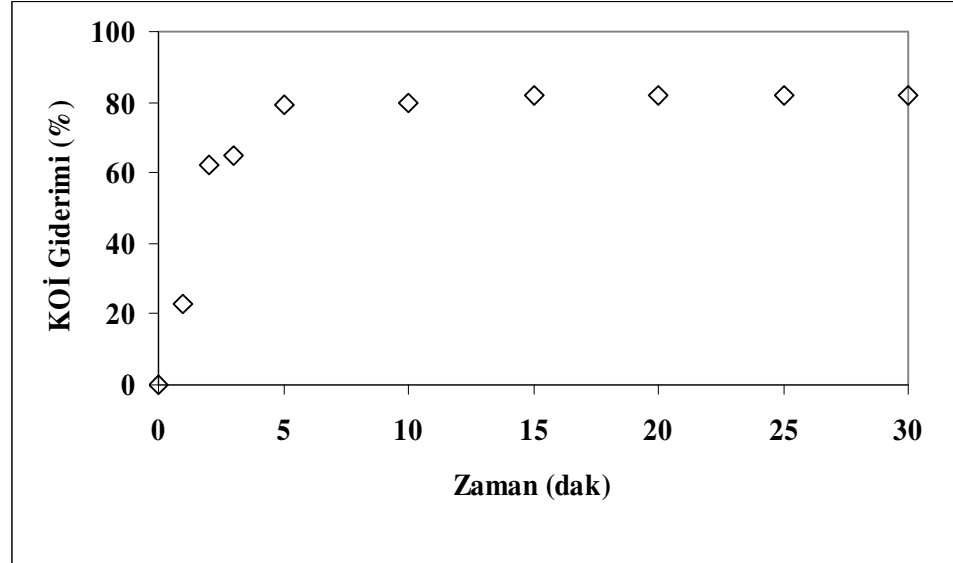


Şekil B.1: Paslanmaz Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Optimum ve En Düşük Akım Yoğunlukları ile Optimum ve En Düşük Elektrolit Konsantrasyonunda KOİ Giderimi ($pH_0 = 7.0$, $t = 60$ dak)

EK C



Şekil C.1. Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Optimum koşullarda Asetik asidin KOİ Giderimi ($KOİ_0 = 1500$ mg/L, NaCl = 2500 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm², pH₀ = 7.3, t = 30 dak)



Şekil C.2. Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Optimum koşullarda Dispergatörün KOİ Giderimi ($KOİ_0 = 775$ mg/L, NaCl = 2500 mg/L, Akım Yoğunluğu = 44 mA/cm², pH₀ = 7.3, t = 30 dak)

ÖZGEÇMİŞ

1 Ekim 1982’de Bursa’nın Yenişehir ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Yenişehir Süleymanpaşa İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimini Yenişehir Ertuğrul Gazi Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2000 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2001-2002 öğrenim yılında Kimya Bölümü’nde Çift Anadal Programı’na başladı. 2002 – 2003 öğrenim yılında TEV yüksek öğrenim üstün başarı ödülü aldı. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü ve Kimya Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı’nda Yüksek Lisansa kabul edildi.