

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ASİT BOYA BANYOSU ATIKSULARININ KİMYASAL
PROSESLER İLE ÖN ARITILABİLİRLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Yasemin ŞAHİN
(501041723)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 MAYIS 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 15 HAZİRAN 2006**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. İdil ARSLAN ALATON
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. İsmail TORÖZ (İ.T.Ü.)
Doç. Dr. Zehra CAN (M.Ü.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında, beni yönlendiren, bilgi deneyim ve zamanını benimle paylaşan ve ihtiyaç duyduğum her anda yanımda olan saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen ve değerli bilgilerini benimle paylaşan değerli hocalarım Prof. Dr. Olcay TÜNAY ve Prof. Dr. Işık KABDAŞLI'ya çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Özlem KARAHAN ve Araş. Gör. Tuğba ÖLMEZ başta olmak üzere tüm laboratuvar ilgililerine çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmam sırasında kullandığım boyarmaddelerin temini için Dr. İzzet ALATON'a teşekkür ederim.

Güler TÜRKOĞLU başta olmak üzere, ilk günden itibaren beni destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen tüm dönem arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca beni yalnız bırakmayan, varlığı ile bana güç veren, her zaman yanımda olan dostum Zeynep ATALAY'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde en büyük çabayı gösteren ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan anneme ve babama her zaman yanımda oldukları beni destekledikleri ve sonsuz sevgileri için teşekkür ederim. Ayrıca hiçbir zaman dualarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili anneannem ve dedeme çok teşekkür ederim.

Her konuda beni destekleyen, her zaman yanımda olan, çalışmamı bitirebilme azmi ve morali veren, benimle birlikte tüm stresimi paylaşan ve her zaman beni mutlu eden ve şımartan sevgilim Tuncay ÖZKÖK'e sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2006

Yasemin Şahin

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı ve Kapsamı	3
2.2. Tekstil Endüstrisinde Boyama İşlemleri	3
2.2.2. Boyarmaddelerin Uygulandıkları Elyafa Göre Sınıflandırılması	4
2.2.2.1. Direkt boyarmaddeler	4
2.2.2.2. Küp boyarmaddeleri	5
2.2.2.3. Kükürt boyarmaddeler	5
2.2.2.4. Azoik (Naftol AS) boyarmaddeler	5
2.2.2.5. Reaktif boyarmaddeler	5
2.2.2.6. Ingrain boyarmaddeler	5
2.2.2.7. Oksidasyon boyarmaddeleri	6
2.2.2.8. Bazik boyarmaddeler	6
2.2.2.9. Mordan boyarmaddeler	6
2.2.2.10. Krom boyarmaddeleri	6
2.2.2.11. Metal - Kompleks boyarmaddeleri	6
2.2.2.12. Pigment boyarmaddeler	6
2.2.2.13. Dispers boyarmaddeler	7
2.2.2.14. Asit boyarmaddeler	7
2.3. Naylon Elyafı Asit Boyarmaddeler ile Boyama İşlemleri	11
2.3.1. Naylon Boyamada Kullanılan Asit Boyarmadde Türleri	13
2.3.1.1. Orta kuvvette asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeler	13
2.3.1.2. Zayıf asidik ve nötr ortamda boyayan asit boyarmaddeler	14
2.3.2. Naylon Boyama İşleminde Kullanılan Yardımcı Kimyasallar	14
2.3.2.1. Asitler ve asit esterleri	14
2.3.2.2. Glaubert tuzu	15
2.3.2.3. Egalize maddeleri	15
2.3.2.4. Tanninler	16
2.4. Tekstil Boyama İşleminde Kaynaklanan Atıksular	16
2.5. Boyahane Atıksularına Uygulanan Arıtma Yöntemleri	18

2.5.1. Biyolojik Yöntemler	18
2.5.2. Fiziksel Yöntemler	20
2.5.2.1. Membran prosesler	20
2.5.2.2. Adsorpsiyon ve iyon değişimi	21
2.5.3. Kimyasal Yöntemler	23
2.5.3.1. Koagülasyon	23
2.5.3.2. Kimyasal oksidasyon prosesleri	25
2.5.3.3. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)	28
2.6. Elektrokimyasal Prosesler	35
2.6.1. Elektrokimyasal Arıtma Uygulamaları ve Avantajları	35
2.6.1.1. Çevresel uygunluk	35
2.6.1.2. Çok yönlülük	35
2.6.1.3. Enerji etkinliği	35
2.6.1.4. Güvenlik	36
2.6.1.5. Seçicilik	36
2.6.1.6. Otomatik düzene uyum	36
2.6.1.7. Maliyet	36
2.6.2. Elektrooksidasyon	36
2.6.2.1. Elektrooksidasyon prosesi genel esasları	36
2.6.2.2. Elektrooksidasyon prosesi uygulama alanları	40
2.6.3. Elektrokoagülasyon	40
2.6.3.1. Elektrokoagülasyon prosesi genel esasları	40
2.6.3.2. Alüminyum elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi	43
2.6.3.3. Demir veya paslanmaz elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi	45
2.6.3.4. Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler	47
2.6.3.5. Elektrokoagülasyon prosesi uygulama alanları	53
2.7. Tekstil Endüstrisi Atıksularına Elektrokimyasal Arıtma Uygulamaları	53
2.7.1. Elektrooksidasyon	53
2.7.2. Elektrokoagülasyon	58
3. MATERYAL ve METOD	63
3.1. Materyal	63
3.1.1. Sentetik Asit Boya Banyosu Atıksuyu	63
3.2. Deneysel Çalışma Düzenekleri	64
3.2.1. Koagülasyon – Flokülasyon Deney Düzeneği	64
3.2.2. Ozonlama Deney Düzeneği	64
3.2.3. H ₂ O ₂ /UV-C Deney Düzeneği	65
3.2.4. Fenton Deney Düzeneği	66

3.2.5. Elektrokoagülasyon Deney Düzeneği	66
3.3.1. Koagülasyon – Flokülasyon Deneyleri	67
3.3.2. Ozonlama Deneyi	68
3.3.3. H ₂ O ₂ /UV-C Deneyi	68
3.3.4. Fenton Deneyleri	68
3.3.5. Elektrokoagülasyon Deneyleri	69
3.3.6. Biyolojik Arıtılabilirlik Deneyleri	70
3.4. Kimyasallar	71
3.5. Analitik Yöntemler	71
3.5.1. KOİ	71
3.5.2. Renk	71
3.5.3. pH	72
3.5.4. AKM	72
3.6. Seçilen Prosesler için Elektrik Enerjisi Sarfiyatının Hesaplanması	72
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	74
4.1. Koagülasyon – Flokülasyon Deneyleri	74
4.1.1. Koagülan Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkileri	74
4.1.2. Koagülan Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkileri	75
4.1.3. Koagülan Dozunun Çamur Miktarı Üzerine Etkileri	76
4.1.4. Polielektrolit İlavesinin KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri	76
4.1.4.1. Polielektrolit İlavesinin KOİ Giderimi Üzerine Etkileri	76
4.1.4.2. Polielektrolit İlavesinin Renk Giderimi Üzerine Etkileri	77
4.2. Kimyasal Oksidasyon (Ozonlama) Deney Sonuçları	80
4.3. H ₂ O ₂ /UV-C Deney Sonuçları	83
4.4. Fenton Oksidasyonu Deney Sonuçları	85
4.4.1. Başlangıç Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi	85
4.4.2. Başlangıç Demir (II) Konsantrasyonunun Etkisi	88
4.4.3. Sıcaklık Etkisi	91
4.4.3.1. Sıcaklığın KOİ giderimi üzerine etkisi	91
4.4.3.2. Sıcaklığın Renk Giderimi Üzerine Etkisi	92
4.4.3.3. Fenton Proses Performanslarının Karşılaştırılması	93
4.5. Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları	94
4.5.1. Paslanmaz Çelik Elektrod ile Yürütülen Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları	94
4.5.1.1. Elektrolit konsantrasyonun proses verimine etkisi	95
4.5.1.2. Akım miktarının proses verimine etkisi	97
4.5.1.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi	100
4.5.2. Alüminyum Elektrot ile Yürütülen Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları	102
4.5.2.1. Elektrolit konsantrasyonun proses verimine etkisi	102

4.5.2.2. Akım Miktarının Proses Verimine Etkisi	105
4.5.2.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi	106
4.6. Ham Asit Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi İle Ön Arıtılmış Asit Boya Banyosunun Biyolojik Arıtılabilirlik Deney Sonuçları	109
4.7. Sentetik Asit Boya Banyosunun Kimyasal Ön Arıtımı İçin Elektrik Enerjisi Sarfiyatlarının Hesaplanması	111
5. SONUÇLAR	113
5.1. Koagülasyon – Flokülasyon Prosesi	113
5.2. Ozonlama Prosesi	114
5.3. H ₂ O ₂ /UV-C Prosesi	114
5.4. Fenton Prosesi	114
5.5. Elektrokoagülasyon Prosesi	115
5.5.1. Çelik Elektrot Kullanılan Elektrokoagülasyon Prosesi	115
5.5.2. Alüminyum Elektrotlar Kullanılan Elektrokoagülasyon Prosesi	115
5.6. Ham Asit Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi İle Ön Arıtılmış Asit Boya Banyosunun Biyolojik Arıtılabilirliği	115
5.7. Proseslerin Çamur Oluşumu ve Elektrik Enerjisi Tüketimi Açısından Karşılaştırılması	116
KAYNAKLAR	117
EKLER	131
ÖZGEÇMİŞ	137

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde (mg/L)
A_{525,o}	: Başlangıç Absorbans (cm ⁻¹)
A₅₂₅	: Herhangi Bir t Anındaki Absorbans (cm ⁻¹)
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
EK	: Elektrokoagülasyon
EE/M	: Giderilen Birim KOİ (kg) Başına Gerekli Elektrik Enerjisi
EE/O	: Absorbansın % 90'ının Giderilmesi İçin Gerekli Elektrik Enerjisi
F	: Faraday Sabiti (96,500 C mol ⁻¹)
I	: Akım (A)
k₅₂₅	: 1. Dereceden Renk Giderim Hız Sabiti (dak ⁻¹)
k_{KOİ}	: 1. Dereceden KOİ Giderim Hız Sabiti (dak ⁻¹)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)
KOİ_o	: Başlangıç KOİ Değeri (mg/L)
KOİ_t	: Herhangi Bir t Anındaki KOİ Değeri (mg/L)
P	: Güç (kW)
t	: Reaksiyon süresi (saat)
t	: Zaman (dak.)
t₉₀	: Rengin %90'ının Giderilmesi için Gerekli Reaksiyon Süresi
U	: Voltaj (V)
TOK	: Toplam Organik Karbon (mg/L)
V_r	: Reaktör Hacmi (L veya m ³)

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Boyama Atıksularının Karakteri	18
Tablo 2.2. Bazı Çok Fazla Uygulanan Kimyasal Oksidasyon Proseslerinin Karşılaştırılması	34
Tablo 2.3. Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve KOİ Giderim Sonuçları	37
Tablo 3.1. Asit Boya Banyosu Bileşimi	64
Tablo 3.2. Sentetik Evsel Atıksu Bileşimi	71
Tablo 4.1. Alum Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri	78
Tablo 4.2. Demir Klorür Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri	78
Tablo 4.3. Demir Sülfat Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri	79
Tablo 4.4. Optimum Koşullarda Yapılan Koagülasyon-Flokülasyon Deneylerinin Karşılaştırılması	79
Tablo 4.5. Ozonlama Prosesinin KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi	82
Tablo 4.6. H ₂ O ₂ /UV-C Prosesinin KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi	85
Tablo 4.7. Hidrojen Peroksit Dozunun KOİ ve Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	88
Tablo 4.8. Fe ²⁺ Dozunun KOİ ve Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	90
Tablo 4.9. Fenton Deneylerinde Elde Edilen Reaksiyon Hız Sabitleri	93
Tablo 4.10. Oksidasyon Proseslerin Karşılaştırılması	94
Tablo 4.11. Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi	97
Tablo 4.12. Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Akım Değişiminin Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi	99
Tablo 4.13. Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Başlangıç pH'sının Değişiminin Asit Boya Banyosu için KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi	102
Tablo 4.14. Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi	104
Tablo 4.15. Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Akım Değişiminin Asit Boya Banyosu için KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi	106
Tablo 4.16. Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Elektrokoagülasyon Prosesinde Başlangıç pH'sının Değişiminin Asit Boya Banyosu için KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi	109
Tablo 4.17. Ham Asit Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi İle Ön Arıtılmış Asit Boya Banyosunun Biyolojik Arıtma Sonuçları	111
Tablo 4.18. Seçilen Proseslerin Elektrik Enerjisi Sarfiyatları Açısından Karşılaştırılmaları	112

Tablo A.1.	Asit Boya Çözeltisi İçin Alum Dozunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri	133
Tablo A.2.	Asit Boya Çözeltisi İçin Demir (II) Sülfat Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri	133

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Bazik sülfonik asit	8
Şekil 2.2 : Ksilen Mavi VS	8
Şekil 2.3 : Ksanten	9
Şekil 2.4 : Lissamin Rhodamin B	9
Şekil 2.5 : Naftol Sarı	9
Şekil 2.6 : Pikrit Asit	9
Şekil 2.7 : Azogeranın 2G	10
Şekil 2.8 : Cloth Red 2B	10
Şekil 2.9 : Tartrazin	10
Şekil 2.10 : Solway Blue B	10
Şekil 2.11 : Turquoise Blue 3G	11
Şekil 2.12 : Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi	44
Şekil 2.13 : Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Alüminyum Türleri ...	44
Şekil 2.14 : Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi	45
Şekil 3.1 : Kullanılan Ozonlama Düzeneğinin Şematik Gösterimi	65
Şekil 3.2 : Çalışmada Kullanılan Fotoreaktör Düzeneğinin Şematiği	66
Şekil 3.3 : Elektrokoagülasyon Düzeneği	67
Şekil 4.1 : Asit Boya Banyosu için Koagülan Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkileri	74
Şekil 4.2 : Asit Boya Banyosu için Koagülan Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkileri	75
Şekil 4.3 : Asit Boya Banyosu için Koagülan Dozunun Çamur Oluşumu Üzerine Etkisi	76
Şekil 4.4 : PE İlavesinin KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	77
Şekil 4.5 : PE İlavesinin Renk Giderimi Üzerine Etkisi	78
Şekil 4.6 : Ozonlama Prosesi KOİ Giderim Kinetikleri	81
Şekil 4.7 : Ozonlama Prosesi Renk Giderim Kinetikleri	82
Şekil 4.8 : Asit Boya Banyosu H ₂ O ₂ /UV-C Oksidasyonu KOİ Giderim Verimleri	84
Şekil 4.9 : Asit Boya Banyosu H ₂ O ₂ /UV-C Oksidasyonu Renk Giderim Verimleri	84
Şekil 4.10 : Asit Boya Banyosu için Hidrojen Peroksit Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	86
Şekil 4.11 : Asit Boya Banyosu için H ₂ O ₂ Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi	87
Şekil 4.12 : Asit Boya Banyosu için Hidrojen Peroksit Konsantrasyonun Çamur Oluşumu Üzerine Etkisi	87
Şekil 4.13 : Asit Boya Banyosu için Fe ²⁺ Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	89
Şekil 4.14 : Asit Boya Banyosu için Fe ²⁺ Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi	89
Şekil 4.15 : Asit Boya Banyosu için Fe ²⁺ Konsantrasyonun Fe(OH) ₃ Çamuru Oluşumu Üzerine Etkisi	90

Şekil 4.16	: Farklı Sıcaklıklarda KOİ Giderim Verimi	91
Şekil 4.17	: Farklı Sıcaklıklarda KOİ Giderim Verimi	92
Şekil 4.18	: Sıcaklığın Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	92
Şekil 4.19	: Sıcaklığın Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	93
Şekil 4.20	: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	96
Şekil 4.21	: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi	96
Şekil 4.22	: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Akım Miktarının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	98
Şekil 4.23	: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Akım Miktarının Renk Giderimi Üzerine Etkisi	99
Şekil 4.24	: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	100
Şekil 4.25	: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi	101
Şekil 4.26	: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	103
Şekil 4.27	: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi	104
Şekil 4.28	: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Akım Miktarının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	105
Şekil 4.29	: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Akım Miktarının Renk Giderimi Üzerine Etkisi	106
Şekil 4.30	: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi	107
Şekil 4.31	: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi ..	108
Şekil A.1	: Asit Boya Çözeltisi İçin Koagülan Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkileri	132
Şekil A.2	: Asit Boya Çözeltisi İçin Koagülan Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkileri	132
Şekil A.3	: Asit Boya Çözeltisi İçin Koagülan Dozunun Çamur Oluşumu Üzerine Etkileri	133
Şekil B.1	: Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi	134
Şekil B.2	: Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Miktarlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi	134
Şekil B.3	: Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında pH'nın Zamana Karşı Değişimi	135
Şekil B.4	: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi	135
Şekil B.5	: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Miktarlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi	136
Şekil B.6	: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında pH'nın Zamana Karşı Değişimi	136

ASİT BOYA BANYOSU ATIKSULARININ KİMYASAL PROSELER İLE ÖN ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Boyahane atıksuları ve özellikle boya banyoları, kuvvetli renk, arıtmaya dirençli (biyolojik olarak ayrışamayan ya da ayrışması zor olan) KOİ ve yüksek toplam çözünmüş katı madde içeriğine sahiptir. Ticari tekstil kimyasalları arasında özellikle asit boyarmaddeleri ve yardımcı kimyasal maddeleri yüksek çözünürlükleri, arıtmaya dirençli ve bazen toksik özellik gösterebilen yapıları nedeni ile birçok çevresel probleme neden olmaktadır. Bu nedenle bu atıksuların fizikokimyasal yöntemler ile ön arıtımı şarttır.

Bu çalışma kapsamında, sentetik asit boya banyosu atıksularının ($COD_o = 2700$ mg/L; $A_{436,o} = 0.858$ cm⁻¹; $A_{525,o} = 0.585$ cm⁻¹; $A_{620,o} = 0.273$ cm⁻¹; $pH_o = 3.5$) koagülasyon; ozonlama; Fenton ve H₂O₂/UV-C gibi ileri oksidasyon prosesleri ve elektrokoagülasyon prosesi ile ön arıtılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, asit boya banyosu atıksularının koagülasyon ile arıtımının KOİ ve renk giderimi açısından etkili olmadığını gösterirken, başlangıç pH'sı, oksidan (H₂O₂) ve katalizör (Fe²⁺) dozu optimize edilmiş olan ozonlamanın ve seçilen ileri oksidasyon proseslerinin asit boya banyosu atıksularının tamamen renk giderimi (60 – 120 dakikada) ve kısmi oksidasyonunda (%33 – 43 KOİ giderimi) başarılı olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, 304 paslanmaz çelik elektrotlar ile elektrokoagülasyon renk (304 paslanmaz çelik elektrotlar için 5 dakikada) ve KOİ (304 paslanmaz çelik elektrotlar için 30 dakikalık arıtma süresi sonunda %51) giderimi göz önüne alındığında üstünlüğü; elektrik enerjisi ihtiyacı (304 paslanmaz çelik elektrotlar için 4 kWh/m³, t = 30 min, I = 10 A; NaCl = 3000 mg/L; $pH_o = 7.5$) ve çamur oluşumu açısından (304 çelik elektrotlarla EK'da 710 mg/L, demir (II) ile koagülasyonda 1290 mg/L) da uygulanabilirliği görülmüştür. Paslanmaz çelik elektrotlu EK (deneysel koşullar: t = 30 dak, I = 10 A; NaCl = 3000 mg/L; $pH_o = 7.5$) ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş asit boya banyosu atıksuyunun biyolojik arıtma sonucunda (deneysel koşullar: hidrololik bekleme süresi= 24 s; çamur yaşı= 15 gün; $KOİ_o/UAKM_o = 0.19$ mg/mg*gün; ham asit boya banyosu $KOİ_o = 2700$ mg/L; EK ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş asit boya banyosu atıksuyu $KOİ_o = 1323$ mg/L) KOİ giderimi %51'den % 78'e yükselmiştir.

PRETREATMENT OF ACID DYEBATH EFFLUENT WITH CHEMICAL PROCESSES

SUMMARY

Dyehouse effluents and in particular exhausted dyebaths are known for their strong color, refractory (biologically non-biodegradable or biologically difficult-to-degrade) COD and high TDS (total dissolved solids) content. Among the commercial textile chemical formulations, especially acid dyestuffs and their associated auxiliary chemicals may cause serious environmental problems due to their high solubility in aqueous medium, recalcitrance and sometimes even toxic nature. As such, effective pretreatment by physicochemical treatment methods is required.

In the present experimental study, the pretreatment of a synthetic acid dyebath effluent ($\text{COD}_o = 2700 \text{ mg/L}$; $A_{436,o} = 0.858 \text{ cm}^{-1}$; $A_{525,o} = 0.585 \text{ cm}^{-1}$; $A_{620,o} = 0.273 \text{ cm}^{-1}$; $\text{pH}_o = 3.5$) using coagulation, ozonation, the AOPs (Advanced Oxidation Processes) Fenton's reagent and the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ oxidation system, as well as EC (electrocoagulation) was investigated. Experimental findings have indicated that coagulation of the acid dyebath effluent was not effective both in terms of COD and color removal, whereas ozonation and the selected AOPs were successful in completely decolorizing (within 60 - 120 min) and partially oxidizing (resulting in 33 - 43 % COD abatement for the selected treatment period) the exhausted acid dyebath once the above mentioned oxidation processes were optimized for reaction pH, oxidant (H_2O_2) & catalyst (Fe^{2+}) dose. EC employing 304 stainless steel (SS) and Aluminum electrodes on the other hand appeared to be superior considering their effectiveness in color (90 % after only 5 min with 304 SS electrodes) and COD (51 % for a treatment period of 30 min with 304 SS electrodes) abatement rates as well as their applicability both in terms of electrical energy requirement (4 kWh/m³/order for EC with 304 SS electrodes, $t = 30 \text{ min}$, $I = 10 \text{ A}$; $\text{NaCl} = 3000 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_o = 7.5$) and sludge formation (710 mg/L after 304 SS EC instead of 1290 mg/L for iron(II) coagulation). The activated sludge biotreatability (experimental conditions: hydraulic retention time = 24 h; sludge age = 15 d; $\text{COD}_o/\text{MLVSS}_o = 0.19 \text{ mg/mg}\cdot\text{d}$; $\text{COD}_o = 2700 \text{ mg/L}$ for untreated and 1323 mg/L for EC-pretreated effluent) of the acid dyebath effluent improved COD removal from 51 % to 78 % after EC using SS electrodes (experimental conditions: $t = 30 \text{ min}$, $I = 10 \text{ A}$; $\text{NaCl} = 3000 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_o = 7.5$).

1. GİRİŞ

Türkiye’de en gelişmiş endüstri dallarından biri olan tekstil endüstrisi toplam endüstriyel üretimin yaklaşık olarak %40’ını oluşturmaktadır (ITKB, 2003). Tekstil endüstrisi kullanılan hammadde çeşitliliği, uygulanan tekniklerin ve elde edilen ürünlerin tesisten tesise farklılık göstermesi; oluşan atıksuyun miktarında, kirleticilerin türlerinde ve konsantrasyonlarında farklılıklara neden olmaktadır(Göknil ve diğ., 1984; Tünay, 1996). Ancak genel olarak tekstil endüstrisi oldukça büyük hacimlerde, renkli, yüksek KOİ, AOX, toplam çözünmüş madde, ağır metal içeren atıksular üretmektedir (Shen, 2005; Germirli ve diğ., 1990). Boyama prosesi tekstil endüstrisinde en önemli atıksu kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Her yıl yaklaşık olarak 50,000 ton boyarmadde ve daha fazla boyama prosesinde kullanılan yardımcı kimyasal maddeler boyama prosesi sonucu alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Kullanılan ticari boyaların %50’sini oluşturan azo boyarmaddeler tekstil endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan boyarmadde sınıfını oluşturmaktadır (Fernandes ve diğ., 2004; Snowdon-Swan, 1995). Boyama işleminin ardından önemli miktarda boyarmadde atıksuya geçmektedir. Renkli tekstil atıksuları hem estetik açıdan kirlenmeye neden olmakta hem de ışık geçirgenliğini azaltmaktadır. Işık geçirgenliğinin azalması ve çözünmüş oksijen miktarının düşmesi ekosistemde canlıların yok olmasına neden olmakla birlikte suyun yeniden kullanım imkanlarını da kısıtlamaktadır. Ayrıca bazı boyarmaddelerin ve bunların bozunmasıyla oluşan ürünlerin toksik ve kanserojen etkileri olduğu bilinmektedir. Bunun sonucunda tekstil atıksularının evsel arıtma tesislerine veya alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir (Barrera-Diaz ve diğ., 2003).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması amacıyla biyolojik, fizikokimyasal (adsorbsiyon, koagülasyon) arıtma yöntemleri, ileri oksidasyon prosesleri ve elektrokimyasal prosesler kullanılmaktadır (Legrini ve diğ., 1993; Snowdon-Swan 1995). Biyolojik prosesler diğer proselerden yaklaşık olarak 10 kat ucuz olmalarına karşın biyolojik ayrışmaya dirençli ve toksik etkileri nedeniyle bakteriyel büyümeyi inhibe eden boyarmaddeler nedeniyle tekstil atıksularının arıtımında daha az etkilidir (Mollah ve diğ., 2004; Kim ve diğ., 2002). Kirleticilerin atıksudan katı faza transferine dayanan fizikokimyasal prosesler ise oldukça pahalı ve düşük verimli proseslerdir. Ayrıca, koagülasyon prosesinde kimyasal madde ilavesi gerekmekte ve bu da ikincil

bir kirlenmeye neden olmaktadır (Behnajady ve Modirshahla, 2006; Daneshvar ve diğ., 2005). Ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularında renk gideriminde oldukça etkili olmasına karşın atıksudaki bileşenlerin tamamen oksitlenebilmesi için yüksek maliyet gerektirmeleri ve klorlu organik bileşikler gibi toksik ara ürünler oluşturma ihtimali bu proseslerin kullanımını kısıtlamaktadır. Ayrıca, $H_2O_2/UV-C$ ya da TiO_2/UV gibi fotooksidasyon prosesleri kimyasal ilavesi gerektirmekte ve bu da ikincil kirlenmeye neden olmaktadır (Arslan ve Balcıoğlu, 1999; Arslan-Alaton, 2003; Daneshvar, 2005). Son yıllarda elektrokoagülasyon prosesi tekstil atıksularının arıtımında başarı ile uygulanmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesi genellikle demir ve alüminyum gibi çözünen elektrotların elektrik akımı ile çözünmesiyle oluşan metal hidroksitlerin atıksuda oluşturulmasına dayanmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinin verimi atıksuyun iletkenliği, pH'sı, partikül boyutu ve boyarmaddelerin çözünürlüğü, molekül ağırlığı gibi koşullara bağlıdır. Ancak elektrokoagülasyon prosesi basit, yüksek arıtma verimine sahip olması, ekonomik olması ve kimyasal madde ilavesi gerektirmemesi dolayısıyla da ikincil kirlenmeye neden olmaması, daha az çamur üretimi gibi birçok avantaja sahiptir (Daneshvar ve diğ., 2004; Kim ve diğ., 2002; Mollah ve diğ., 2001; Rajeshvar ve Ibanez, 1997).

Bu çalışma kapsamında, sentetik asit boya banyosu atıksularının koagülasyon; ozonlama; Fenton ve $H_2O_2/UV-C$ gibi ileri oksidasyon prosesleri ve elektrokoagülasyon prosesi ile ön arıtılabilirliğinin araştırılması ve bu proseslerin asit boya banyosu atıksularının arıtılmasında performanslarının (KOİ ve renk giderimi ve çamur miktarı açısından) karşılaştırılması amaçlanmıştır. Arıtılmamış sentetik asit boya banyosu ve elektrokoagülasyon ile arıtılmış asit boya banyosunun biyolojik arıtılabilirliği de araştırılmıştır. Ayrıca ileri oksidasyon prosesleri ve elektrokoagülasyon prosesi elektrik enerjisi gereksinimleri açısından da değerlendirilmiştir.

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, poliamid, poliester, polipropilen, poliüreten-elester, polivinilklorür
- Sentetik Olarak Üretilen İnorganik Elyaf: Cam elyafı, karbondan ve metalden elde edilen elyaf

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

2.2. Tekstil Endüstrisinde Boyama İşlemleri

Elyaf ve kumaşı renklendirmek için kullanılan maddeler boyarmadde olarak tanımlanmaktadır. Boyarmaddeler organik yapıda olup, çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye

girerek birleşmekte ve cismin yüzey yapısı değişerek renk oluşturmaktadırlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaktadır. Boyama uygulayıcıları genellikle boyarmaddenin kimyasal yapısından çok, onun hangi yöntemle elyafı boyayabileceğine yani boyama özellikleri bakımından hangi gruba ait olduğu ve bu işlemin maliyeti ile ilgilenmektedirler (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.1. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre;

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Azoik boyarmaddeleri

olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

Boyarmaddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, tiazol, indofenol, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinin, ftalosiyanın, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas alınabilmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2. Boyarmaddelerin Uygulandıkları Elyafa Göre Sınıflandırılması

2.2.2.1. Direkt boyarmaddeler

Bu tip boyarmaddeler sülfonik asitlerin bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklinde olmaktadır. Bu sebepten dolayı $[B.M.SO_3]^-Na^+$ genel formülüyle ifade edilmektedir. Bu formüle göre, B.M., boyarmaddeyi göstermektedir. Direkt boyarmaddelerin büyük bir kısmı kimyasal konstitüyonları bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girmektedir. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilmektedirler. Protein elyafı boyama özelliği vardır ama bu amaç için sadece özel durumlarda kullanılmaktadırlar.

Asit boyarmaddeler ile arasındaki sınır pek kesin değildir. Örneğin Direct Red 37, hem direkt boyarmadde olarak selüloza, hem de asit boyarmadde olarak protein elyafa uygulanabilmektedir (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.2. Küp boyarmaddeleri

Suda çözünmezler ancak sodyum hidroksit ve sodyum hidrosülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilen leuke bileşiklerine dönüşmektedirler. Leuke bileşiklerine karşı selülosun afinitesi vardır. Elyaf tarafından leuke bileşiği adsorblanmakta ve yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülmektedir (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.3. Kükürt boyarmaddeler

Kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Renkleri parlak değildir, yaş haslıkları çok yüksektir ve fiyat olarak düşüktürler (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.4. Azoik (Naftol AS) boyarmaddeler

Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Suda çözünen kenetleme (naftol) bileşeninin fularlanmasından sonra, diazolanmış bazla muamele sonucu elyaf içinde oluşturulmaktadır. Selülozik elyafın parlak, has renklere boyanmasında kullanılmaktadırlar (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.5. Reaktif boyarmaddeler

Selüloz ile kimyasal reaksiyon vererek kovalent bağ oluşturmakta ve bu nedenle yaş haslıkları yüksek olmaktadır. Soğuk çözeltide de kullanılabilirleri nedeniyle ısıdan tasarruf sağlanmaktadır. Sürekli boyama yöntemi için uygundur (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.6. İngrain boyarmaddeler

Ftalosiyanın boyarmaddeleridir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Ftalodinitril türevleriyle bakır, nikel gibi bazı metal tuzlarının elyaf içinde birleştirilmesiyle oluşturulmaktadır. Bu nedenle de haslıkları çok yüksektir (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.7. Oksidasyon boyarmaddeleri

Selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Anilinyum hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı bu gruba girmektedir. Haslığı yüksek olan bir boyarmaddedir (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.8. Bazik boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürü şeklinde bulunmaktadırlar. Renkli kısım katyon halinde bulunmaktadır. Genel formülleri $(B.M.NH_3)^+Cl^-$ şeklindedir. Son zamanlarda bunlara katyonik boyarmaddeler de denilmektedir. Yün ve pamuk elyaf boyamasında kullanımının yanı sıra son yıllarda poliakrilonitril elyafın boyanmasında da kullanılmaktadır (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.9. Mordan boyarmaddeler

Doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Tekstil materyaline karşı afiniteye sahip değildirler. Selülozik ve protein elyafı bir metal tuzuyla mordanladıktan sonra boyayabilmektedirler (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.10. Krom boyarmaddeleri

Asit mordan boyarmaddeleri olarak da adlandırılmaktadır. Yün ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. İlk olarak asit boyar maddeler gibi elyafın üzerine çekilmekte ve daha sonra da kromlama yapılarak boyama işlemi tamamlanmaktadır. Dolayısıyla yaş haslıkları çok yüksek olan boyamalar gerçekleştirilebilmektedir (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.11. Metal - Kompleks boyarmaddeleri

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturması ile elde edilmektedirler. Azo grubu kompleks oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılmaktadır. Metal kompleks boyarmaddeler 1:1 ve 1:2'lik olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Bu tip boyarmaddeler daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamada kullanılmaktadır. Işık ve boyama haslıkları yüksektir (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.12. Pigment boyarmaddeler

Boyarmaddelerin özel bir grubudur. Elyafa karşı afinitesi olmaması nedeniyle reçine gibi bir bağlayıcı madde yardımıyla elyafa fikse edilmektedirler. Elyafın kimyasal yapısına ve histolik yapısına bakılmaksızın basit bir metot uygulanarak her cins

elyafa uygulanabilmektedirler. Açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları yüksektir ancak sürtünme haslığı yüksek değildir ve koyu renkler elde edilememektedir (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

2.2.2.13. Dispers boyarmaddeler

Bu tip boyarmaddeler, hidrofobik özelliğe sahip primer sekonder asetat ve sekonder elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Dispers boyarmaddeler, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde kullanılmaktadır. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedir. Boyama işlemi, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

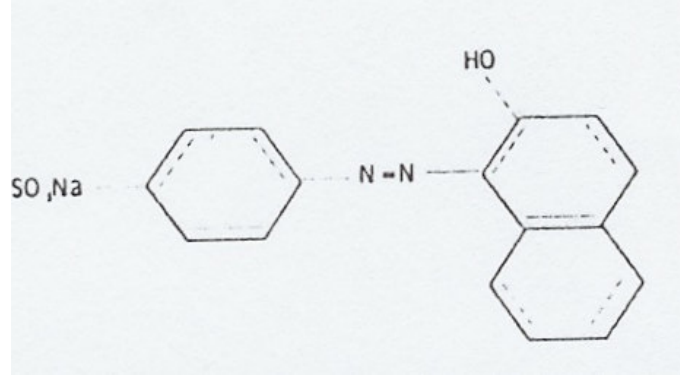
2.2.2.14. Asit boyarmaddeler

Asit boyarmaddelerin çoğu organik sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır ve anyon aktif renkli bileşendir. Karboksil grubu içeren asit boyarmaddeler de bulunmaktadır. Asit boyarmaddeler poliamid ve protein elyafa karşı doğrudan bir afiniteye sahiptir. Asit boyarmaddeler yün, ipek, poliamid elyaf ile katyonik modifiye poliakrilonitril elyafı boyamada kullanılmaktadır. Ayrıca deri, kürk, kağıt ve besin boyarmaddesi olarak da uygulama imkanı bulunmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990; Blus, 1999).

Boyama işleminin asidik (pH 2 – 6) ortamda gerçekleşmesi nedeniyle bu tip boyarmaddelere asit boyarmaddeler denilmektedir. Moleküllerinde 3 veya 4'e kadar sülfonik asit grubu bulunmaktadır. Anyonun büyüklüğü nedeniyle sulu bir çözeltide koloidal elektrolit gibi davranmaktadır.

Asit boyarmaddelerin teknikte elde edilmesi için diazo bileşeni olarak genellikle anilin türevleri, benzidin kullanılmaktadır. Kenetleme bileşeni olarak turuncudan maviye kadar giden renkler için anilin, naftilamin, naftol ve aminofenol türevleri; sarı ve turuncu tonları için de fenil-pirazolon türevleri büyük önem taşımaktadır.

pH değişikliklerinde renk tonlarında değişme olmaması için molekülde azo grubuna komşu hidroksi veya amino gruplarının olması gerekmektedir. Bu durumda azo grubu ile hidroksi ya da amino grupları arasında hidrojen köprüsü oluşmaktadır. Böylece pH değişimlerinde istenmeyen renk değişiklikleri önlenmektedir.

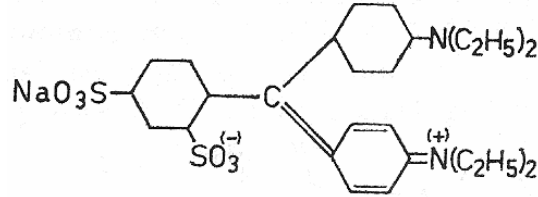


Şekil 2.1: Bazik Sülfonik Asit(Başer ve İnanıcı, 1990).

Şekil 2.1'de gösterilen bazik sülfonik asitler ilk asit boyarmaddelerdir ve sülfürik asit gibi bir inorganik asitle asitlendirilmiş banyoda, yünü renklendirmek için kullanılmıştır. Ancak bunun gibi basit boyarmaddelerin yıkama ve dinkleme haslıkları daha düşüktür. Bu güçlükleri yenmek amacıyla daha has boyarmaddelerin sentezi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda dink boyarmaddeleri bulunmuştur. Bu tip boyarmaddeler, daha az sayıda çözündürücü gruba ve daha karmaşık molekül yapısına sahiptir. Yapılan diğer çalışmalar sonucunda daha yüksek haslığa sahip olan süper dink boyarmaddeleri bulunmuştur. Bunlar amonyum asetat içeren nötral banyolarda kullanılmaktadır. Amonyum asetat sıcakta amonyak açığa çıkararak banyoya asidik karakter kazandırmaktadır (Özcan, 1978; Başer ve İnanıcı, 1990).

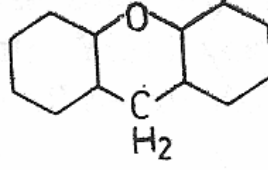
Asit boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre başlıca şu sınıflara ayrılmaktadırlar (Özcan, 1978):

- Trifenilmetan Boyarmaddeleri: Bu grup, ilk üyesi Nichelson mavisi olan en eski sınıfı oluşturmaktadır. Oldukça basit yapılı diğer bir üye de Xylen Mavi VS'dir. Şekil 2.2' de Xylen Mavi VS gösterilmektedir.

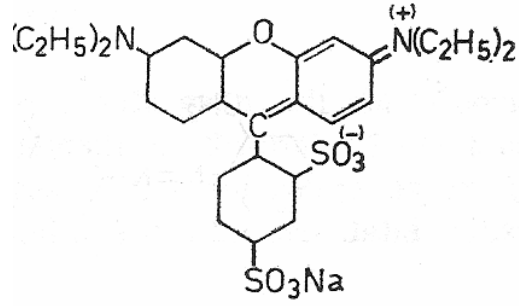


Şekil 2.2: Ksilen Mavi VS (Özcan, 1978)

- Ksanten Boyarmaddeleri: Bu grup yapı bakımından trifenilmetan boyarmaddeleri ile yakından ilgili olup ksantenden türer (Şekil 2.3). Bu grubun en bilinen üyesi olan Lissamine Rhodamine B Şekil 2.4'de gösterilmektedir.

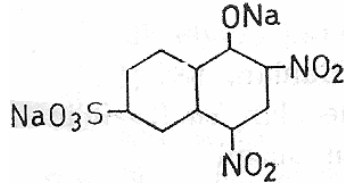


Şekil 2.3: Ksanten (Özcan, 1978)

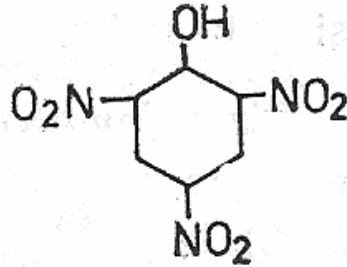


Şekil 2.4: Lissamin Rhodamin B (Özcan, 1978)

- Nitro Boyarmaddeleri: Bunlar Naftol Sarı (Şekil 2.5) ve pikrit asit (Şekil 2.6) gibi nitrolandırılmış aromatik bileşiklerdir. Pikrit asitte sülfon grubu bulunmamasına rağmen üç nitro grubunun meydana getirdiği yüksek konjuge sistem, hidroksil grubuna asidik özellik kazandırmaktadır.



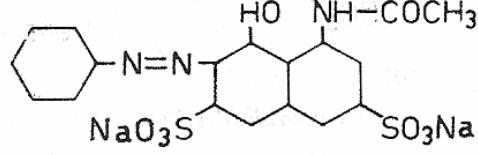
Şekil 2.5: Naftol Sarı (Özcan, 1978)



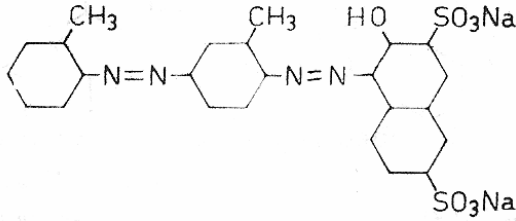
Şekil 2.6: Pikrit Asit (Özcan, 1978)

- Azo Boyarmaddeleri: 1858 yılında Griess tarafından diazotlandırma reaksiyonunun keşfinden sonra bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda asit boyarmadde sentezi gerçekleştirilmiştir. Örneğin Azogeranine 2G (Şekil 2.7) çok

basit bir monoazo boyarmaddesidir. Bisazo boyarmaddelerine örnek olarak Cloth Red 2B (Şekil 2.8) gösterilebilir. Molekülde azo grubu sayısının artması rengin daha koyu ve daha mat olmasına neden olacağından bu gruba ait trisazo boyarmaddesi çok azdır.

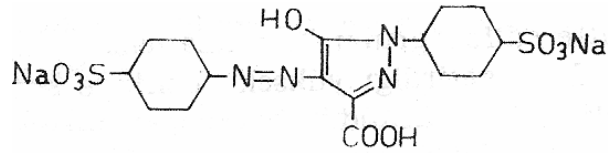


Şekil 2.7: Azogeranin 2G (Özcan, 1978)



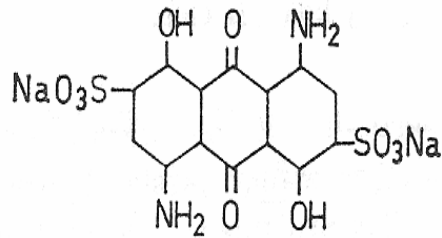
Şekil 2.8: Cloth Red 2B (Özcan, 1978)

- Pirazolon-azo Boyarmaddeleri: Bunlar 1884 yılında Ziegler tarafından sarı renkli bir boyarmadde olan Tartrazin'in (Şekil 2.9) keşfinden sonra ortaya çıkan önemli bir grubu oluşturmaktadır. Bu grup boyarmaddelerin karakteristik yönü uygulama şekillerinin kolay ve ışık haslıklarının oldukça iyi olmasıdır.



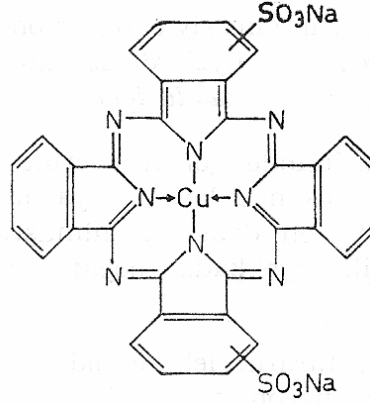
Şekil 2.9: Tartrazin (Özcan, 1978)

- Antrakinon Boyarmaddeleri: 1890'dan sonra piyasada görülmeye başlayan yüksek haslıktaki boyarmaddelerdir. Örnek olarak Solway Blue B (Şekil 2.10) gösterilebilir.



Şekil 2.10: Solway Blue B (Özcan, 1978)

- Ftalosiyanın Boyarmaddeleri: Bu gruba ait Coomassie Turquoise Blue 3G bakır ftalosiyanınin (Şekil 2.11) trisülfon türevidir. Işık haslığı trifenilmetan asit boyarmaddelerinininkinden daha yüksektir.



Şekil 2.11: Turquoise Blue 3G (Özcan, 1978)

2.3. Naylon Elyafı Asit Boyarmaddeler ile Boyama İşlemleri

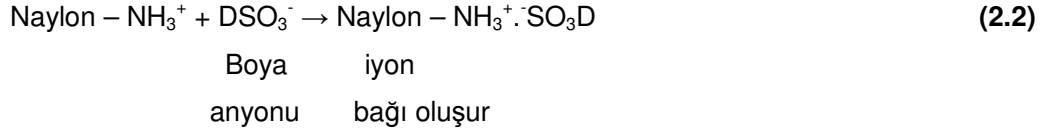
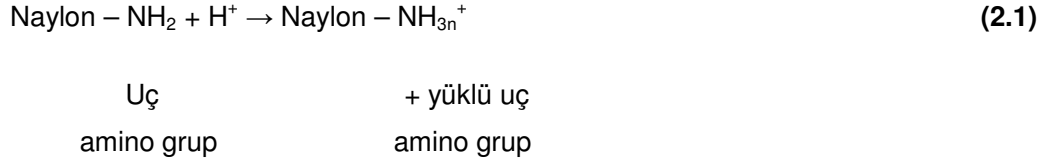
Tekstil endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan elyaflardan biri olan naylon, alifatik poliamidlerin bir grubudur. Naylon elyaf, lineer polimer yapısına sahip, hidrofobik ve termoplastiktir. Tekstil endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan naylon elyafları Naylon 6,6 ve Naylon 6 lifleridir (Fan ve diğ., 2004).

Naylon elyafların kimyasal yapıları protein elyaflara (yün, ipek vb.) benzediğinden boyama özellikleri de önemli benzerlikler göstermektedir. Dolayısıyla protein liflerin boyanmasında kullanılan boyarmaddeler naylon elyafların boyanmasında da kullanılabilir. Bu boyarmaddeler genel olarak anyonik yapıda olup başlıcaları şunlardır (Rudolf Duraner, 2005):

- Asit boyarmaddeler
- Metal kompleks boyarmaddeler
- Krom boyarmaddeleri
- Reaktif boyarmaddeler
- Direkt boyarmaddeler
- Dispers boyarmaddeler

Naylon elyaf, protein elyaflarda olduğu gibi uç amino (-NH₂) ve karboksil (-COOH) gruplarına sahiptir. Normal halde naylon elyafların birbirine eşit sayıda pozitif yüklü amino ve negatif yüklü karboksil grupları içerdiği kabul edilmektedir. Ortama asit

ilave edilmesiyle karboksil gruplarının iyonlaşması ortadan kalkarak elyaf pozitif yüklü hale geçmektedir. Asit boyarmaddeler gibi anyonik boyarmaddeler boyama banyosundan önce elyaf yüzeyine çekilmekte ve arkasından yavaş yavaş elyaf içine nüfuz etmektedirler. Elyaf içine alınan boyarmadde anyonları, elyafın pozitif yüklü amino gruplarına iyonik bağlarla bağlanmaktadırlar. Naylon polimerin uç amino grubu, $-NH_2$, iyonik bağın olduğu boyama bölgesini sağlamaktadır. Asit boyarmaddeler ile naylon boyama aşağıdaki gibi gösterilebilmektedir (Fan ve diğ., 2004; Rudolf Duraner, 2005).



Hakim iyon bağlarının yanı sıra Hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri elyaf ve renkli anyonun diğer kısmının bağlanmasında rol oynamaktadır. Genellikle büyük boya moleküler yapısı elyafa karşı daha yüksek afiniteye ve daha iyi ıslanmaya sahip olacaktır. Ancak büyük molekülü boyar maddelerde düzensiz boyama daha sık rastlanan bir durumdur (Fan ve diğ., 2004).

Naylon mamüllerin boyanmasında düzensiz (özellikle çizgili) boyama problemiyle sık sık karşılaşılmaktadır. Naylon boyamada düzgün ve tekrarlanabilir boyamalar için özellikle aşağıdaki faktörlere dikkat etmek gerekmektedir (Rudolf Duraner, 2005):

- Mamul kalitesinin homojenliğine,
- Boyamanın uygun ve kontrollü pH değerinde yapılmasına,
- Boyama sıcaklığı ile banyo ısıtma hızının uygun olmasına
- Uygun kimyasallar kullanılmasına

Naylon elyafın asit boyarmaddeler ile boyanmasında pH kontrolünün önemi çok büyüktür. Anyonik boyarmaddelerin bağlandığı (+) yüklü amino grupları pH'ya bağlı olarak olduğundan, gerek boyarmaddelerin çekim hızı ve gerekse banyodan çekilen toplam boyarmadde miktarı (renk verimi) pH değerine sıkı sıkıya bağlıdır. Bu bakımdan uygulanan boyama yöntemlerine göre boyama pH'sının her seferinde dar bir aralıkta sabit tutulması gerekmektedir. Başka bir ifade ile boyama sıcaklığında

pH'nın önemli bir değişikliğe uğramaması ve her seferinde aynı değerlerin elde edilebilmesi gerekmektedir. Aksi halde hatalı boyama oranları artmaktadır. Naylon boyamada boyama banyosu pH'sının ayarlanmasında iki yöntem izlenmektedir:

a) Sabit pH Yöntemi: Bu yöntemde boya banyosunun pH'sı baştan ayarlanmakta ve boyama sonuna kadar değişmemesi istenmektedir. pH değerini belli bir bölgede sabit tutabilmek için tampon sistemlerinden faydalanılmaktadır.

b) pH Kaydırma Yöntemi: Genel olarak pH değeri yükseldikçe boya alım hızı ve renk verimi düşmektedir. pH'nın düşmesi ile boya alım hızı ve banyodan alınan toplam boyarmadde miktarı artmaktadır. Bu bakımdan özellikle orta ve yüksek afiniteli boyarmaddelerle çalışılırken veya çizgili boyama riski olan durumlarda başlangıçta banyo pH'sını yüksek (pH 7 – 8) tutarak boya çekiminin yavaş olmasını sağlamak önemlidir. Daha sonra banyonun pH'sı yavaş yavaş düşürülerek boyamanın yapılacağı pH değerine (pH 4.5 – 6) inilir. Bu yöntem pH kaydırma yöntemi olarak adlandırılmaktadır.

Sıcaklık yükselme hızı düzgün boyamayı etkileyen faktörlerden biridir. Sıcaklık yükselme hızı (sıcaklık gradiyenti) düşük tutularak banyodan boya alım hızı yavaşlatılabilmektedir. Kullanılan boyarmaddenin elyafa afinitesi orta veya düşük ise 1.5 – 2 °C/dak hızla ısıtma yapılabilir. Eğer afinite yüksek ise 1 – 1.5 °C/dak hızla ısıtma yapılmalıdır. Naylon elyafın boya alım hızı tüm sıcaklık süresinde (40 – 50 °C'den 130 °C'ye) sabit değildir. Boya alımının çok hızlı olduğu kritik bir sıcaklık aralığı vardır ki, ısıtma sırasında bu bölgede bir miktar sabit sıcaklıkta boyama veya 1 °C/dak gibi daha düşük gradiyentle çalışma düzgün boyamayı desteklemektedir. Boyama süresinin fazla uzamaması açısından, kritik sıcaklığın hemen altına kadar hızlı ısıtma yapıldıktan sonra sabit sıcaklıkta bir süre (30 – 40 dak) boyama yapıp daha sonra hızlı bir şekilde boyama sıcaklığına çıkılabilmektedir (Rudolf Duraner, 2005).

2.3.1. Naylon Boyamada Kullanılan Asit Boyarmadde Türleri

Naylon boyamada kullanılan asit boyarmaddeler iki grupta incelenmektedir.

2.3.1.1. Orta kuvvette asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeler

Bu gruba egalize asit boyarmaddeler de dahildir ve naylon boyamayla ilgili bazı kaynaklarda "egalize tipler" olarak da sınıflandırılmaktadır. Genellikle monosülfone türden boyarmaddelerdir. Boyamalar pH 3 – 5 aralığında ve çoğunlukla pH 4.5 – 5'te yapılmaktadır. Başlıca özellikleri:

- Küçük moleküllü boyarmaddelerdir

- İyi migrasyon özelliği nedeniyle düzgün boyama eldesi kolaydır
- Özellikle fiziksel kaynaklı çizgili boyama hatalarını örtme özellikleri iyidir
- Kombinasyonda uyumlulukları iyidir
- Renkleri çok canlıdır
- Banyodan alınma verimleri iyidir
- Yaş haslıkları oldukça düşüktür

Bu özellikleri ile, bu grup asit boyarmaddeler özellikle düzensiz boyama tehlikesinin olduğu mamullerin açık ve orta tonlarda boyanmasında tercih edilmektedir (Rudolf Duraner, 2005).

2.3.1.2. Zayıf asidik ve nötr ortamda boyayan asit boyarmaddeler

Yarı asit dink ve Asit dink tipi boyarmaddeler olarak da bilinen bu grup asit boyarmaddelerle naylon mamuller pH 5 – 7 aralığında boyanmaktadır. Monosülfone ve bisülfone türden asit boyarmaddelerden oluşan bir gruptur. Başlıca özellikleri (Rudolf Duraner, 2005):

- Büyük molekülü boyarmaddelerdir
- Migrasyon yetenekleri düşük olup düzgün boyama eldesi zordur
- Çizgili boyama hatalarını örtme özellikleri zayıftır
- Seçilmiş boyarmaddeler ile canlı renkler elde edilebilir
- Yaş haslıkları yüksektir

Bu grup asit boyarmaddeler naylon mamüllerin orta ve koyu tonlarda boyanmasında tercih edilmektedir. Düzgün boyama eldesi zor olduğundan boyama işleminde sıcaklık ve pH kontrolü ile uygun bir egalize maddesi kullanımı çok önemlidir.

2.3.2. Naylon Boyama İşleminde Kullanılan Yardımcı Kimyasallar

2.3.2.1. Asitler ve asit esterleri

Asit boyarmaddelerin uygulanmasında, boya banyolarına eklenen asit, boyanın tükenmesini artıran en önemli yardımcı kimyasaldır. Asit boyaların birçoğu boya banyosu asitlenmedikçe çok fazla tükenmeyecektir. Elyaf üzerine adsorbe edilen boya ve boyanın tükenme hızı boya banyosunun asitliğine bağlıdır. Asidik güç ve kullanılan konsantrasyon asit boyarmaddelerin molekül boyutuna bağlı olarak dikkatle seçilmelidir. Küçük boyarmadde yapısında, düşük pH elde edebilmek için

kuvvetli asit ya da daha fazla asit gerekmektedir. Ancak yüksek afiniteye sahip boyarmaddelerin yüksek hızda ya da düşük pH'ta tükenmesi düzgün boyama sağlanması için gerekli olan boyarmadde migrasyonunun zorluğu nedeniyle düzensiz boyamaya neden olabilmektedir (Fan ve diğ., 2004).

2.3.2.2. Glaubert tuzu

Tuz genellikle büyük moleküllü boyalarla boyamanın düzgünlüğünü kontrol etmektedir. Genellikle egalize maddesi olarak kullanılan Glaubert tuzu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), geciktirici gibi davranmaktadır. Glaubert tuzu suda çözüldüğünde Na_2SO_4 ayrışacak ve SO_4^{2-} anyonu üretecektir. Boya çözeltisi içinde oluşan bu anyonlar pozitif yüklü naylon elyafına boyarmadde anyonlarından daha çabuk ulaşmakta ve elyaf katyonu ile tuz bağı oluşturmaktadır. Böylece elyaf üzerine boyarmadde anyonlarının bağlanacağı pozitif yüklü merkezler bir süre için bloke olmakta ve boyarmadde anyonlarının elyaf üzerine aniden çekilmesi önlenebilmektedir. Ani çekim dalgalı boyamaya neden olduğu için istenmemektedir. Ortama ilave edilen Glaubert tuzu, boyarmadde anyonları ile sülfat anyonları arasındaki rekabeti sülfat lehine çevirerek (boyarmaddelerin moleküller yapılarının yüksek afinitesi nedeniyle sülfat anyonları ile yer değiştirmesi sonucu) boyarmadde çekimini yavaşlatmaktadır. Böylece düzgün boyama sağlanmış olmaktadır (Fan ve diğ., 2004; Özcan, 1978).

2.3.2.3. Egalize maddeleri

Egalize maddeleri, boyarmaddenin elyafa ani çekimini önleyerek düzgün boyama elde edilmesini sağlamaktadır. Egalize maddelerini iki grupta incelenebilmektedir. Bunlar; elyaf afiniteli egalize maddeleri ve boyarmadde afiniteli egalize maddeleridir (Özcan, 1978).

Elyaf afiniteli egalize maddeleri, genellikle anyonik yüzey aktif maddeler olup, sülfürik asidin uzun zincirli alkilerle oluşturduğu esterler ya da sülfonik asitlerdir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta bozunmayan noniyonik yüzey aktif maddeler de kullanılmaktadır. Gerek anyonik gerekse noniyonik yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini düşürerek boyarmaddenin elyafa nüfuzunu kolaylaştırmaktadırlar. Ayrıca kolloidal haldeki boyarmadde kümelerini parçadıkları gibi elyafın pozitif yüklü kısımlarına bağlanarak boyarmadde anyonlarının bağlanmasını geçici olarak engellemektedirler. Sıcaklığın yükselmesiyle elyaftan ayrılarak yerlerini boyarmadde moleküllerine bırakan bu maddeler boyarmaddenin elyafa ani çekimini önlemekte ve böylece daha düzgün boyama elde edilmektedir.

Boyarmadde afiniteli egalize maddeleri, aynı molekülde hem katyonik hem de noniyonik bileşenleri taşıyan maddelerdir. Bu maddelere retarder (geciktirici) da denilmektedir. Katyonik karakterdeki bileşen, düşük sıcaklıklarda boyarmadde anyonu ile kompleks oluşturmaktadır. Molekülün noniyonik kısmı ise meydana gelen kompleksin çözeltide kalmasını sağlayarak çökmesini önlemektedir. Elyaf, bu kompleks maddeye karşı afinite göstermediğinden kompleks düşük sıcaklıklarda elyaf üzerine çekilememektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda boyarmadde anyonları giderek serbest bırakılarak elyaf tarafından çekilmektedir (Özcan, 1978).

Egalize madde kullanılarak yapılan boyamalara daha yüksek sıcaklıkta başlanabilmesi nedeniyle boyama süresi kısalmaktadır. Ayrıca asit boyarmadde karışımları kullanıldığında boyarmadde türleri arasında bulunan boyama davranışlarındaki farkları azalttıkları için, hatalı boyama riskini önemli ölçüde azaltmaktadırlar (Özcan, 1978).

2.3.2.4. Tanninler

Tekstil endüstrisinde naylon boyama sırasında elyafa fiksasyon hızını ve yaş haslığı artırmak amacıyla, polifenol yapıları sentetik tanenler ve tannik asitler kullanılmaktadır. Tannik asit molekülleri, tannik asidin negatif yüklü hidroksil grubu ile boya molekülünün anyonik kısmı arasındaki elektrostatik itme kuvveti yardımı ile boya moleküllerinin elyaf üzerine fiksasyon hızını artırmaktadır. Tannik asit kullanılmadığı zaman, boya molekülleri elyaf yüzeyinde kalırken, tannik asit kullanımı ile boya moleküllerinin elyafa fiksasyon hızı artmakta ve elyafa fikse olmamış boyarmadde miktarı azalmaktadır. Böylece verimli bir boyama prosesi ve daha az fikse olmamış boyarmadde içeren boyama atıksuyu elde edilmektedir (Burkinshaw and Bahojb-Allafan, 2004).

2.4. Tekstil Boyama İşleminde Kaynaklanan Atıksular

Boyama işlemi göz önüne alındığı zaman oluşan atıksu karakteri proses kimyasına, işlemin sürekli veya kesikli oluşuna göre değişmektedir. Su/boyarmadde oranı ile boyarmaddenin elyafa 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). Tablo 2.1'de değişik boyama işlemlerinden kaynaklanan atıksuların kirletici özellikleri verilmektedir.

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 değişiklikler 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).

Tablo 2.1. Boyama Atıksularının Karakteri (EPA, 1996)

Boya Türü	Elyaf Türü	pH	Renk (ADMI)	TOK (mg/L)	BOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	ÇKM (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
Asit	Poliamid	5.1	4000	315	240	14	2028	14
Asit/Krom	Yün	4.0	3200	210	135	9	1086	33
2:1 Metal Kompleks	Poliamid	6.8	370	400	570	5	3945	0
Bazik	Poliakrilik	4.5	5600	255	210	13	1469	27
Bazik	Polyester	5.0	1300	1120	1470	4	1360	17
Direkt (developed)	Rayon	3.2	2730	55	12	13	918	130
Direkt	Rayon	6.6	12500	140	15	26	2669	61
Reaktif (kesikli)	Pamuk	11.2	3890	150	0	32	12500	9800
Reaktif (sürekli)	Pamuk	9.1	1390	230	102	9	691	57
Azoik	Pamuk	9.3	2415	170	200	387	10900	7630
Sülfür (sürekli)	Pamuk	3.7	450	400	990	34	2000	42
Vat	Pamuk	11.8	1910	265	294	41	3945	190
Dispers (yüksek sıcaklık)	Polyester	10.2	1245	360	198	76	1700	1680
Dispers (oda sıcaklık)	Polyester	7.8	315	300	234	39	914	33
Dispers	Polyester (halı)	7.1	215	240	159	101	771	101
Dispers	Poliamid (halı)	8.3	100	130	78	14	396	28
Dispers/Asit/Bazik (sürekli)	Poliamid (halı)	6.5	<50	160	130	49	258	22
Dispers/Asit/Bazik (kesikli)	Poliamid (halı)	6.7	210	130	42	8	450	10
Dispers/Vat (sürekli)	Pamuk + Polyester	9.1	365	350	360	9	691	167

2.5. Boyahane Atıksularına Uygulanan Arıtma Yöntemleri

2.5.1. Biyolojik Yöntemler

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 indirgeyememekte, ancak bir kısmını adsorbe ederek ortamdaki 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).

Slokar ve diğ. (1998) reaktif boyaların anaerobik parçalanması üzerine yaptığı çalışmada % 80 renk giderimi elde etmiştir. Reaktif boyaların anaerobik parçalanma yoluyla giderilmesi üzerine yapılan başka bir çalışmada ise *Pseudomonas luteola* bakterisi kullanılmıştır. Bu çalışmada, mikroorganizmaların 6 dakikalık adaptasyon evresinden sonra boyadaki azo grupları indirgeyebilecek hale geldiği ve renk giderime işleminin 4 günde tamamlandığı bulunmuştur. Ayrıca çalışmada elde edilen sonuçlar renk gideriminin yalnızca adsorpsiyondan kaynaklanmadığını aynı zamanda mikroorganizmaların boyarmaddeleri parçalamasından kaynaklandığını göstermektedir.

Azo boyarmaddelerin büyük kısmı anaerobik şartlar altında biyolojik olarak kolay ayrışabilen aromatik aminlere dönüşmektedir (Beydilli ve diğ., 1998). Anaerobik prosesler birçok boyarmadde için (azo boyarmaddeler) renk gideriminde başarılıdır. Sodyum klorür yerine sodyum sülfat kullanılması ve boyarmadde yapısında metal bulunması nedeniyle atıksuların anaerobik arıtımında, sülfat ve metaller inhibisyon etkisi yapmaktadır. Anaerobik arıtmanın ürünlerinden olan toksik kanserojen aromatik aminlerin oluşumu da anaerobik arıtmanın dezavantajlarından birisidir.

Biyolojik arıtma ile renk giderimi aktif çamur sistemlerinde havalandırma havuzlarına toz aktif karbon eklenmesi ile geliştirilebilir. Bu proses adsorpsiyon kadar verimli renk giderimi sağlamaktadır. Ancak, bu proses ile % 20 – 55 arasında ek bir renk azalması elde edilebilir. Toz karbon kullanımının diğer yararı ise BOI, KOI ve köpük probleminin gideriminde verimi artırmasıdır (Technical Report – UNEP, 2000).

2.5.2. Fiziksel Yöntemler

2.5.2.1. Membran prosesler

Membran prosesler, boyama sırasında elyafa geçemeyen boyar maddelerin, boyamada kullanılan yardımcı kimyasalların ve suyun geri kazanılması amacıyla kullanılmaktadır. Membran proseslerde iki çıkış akımı vardır. Bunlar; arıtılmış su akımı ve konsantre akımdır. Arıtılmış su tekrar kullanılabilenekte, konsantre akım ise kirlenici konsantrasyonuna bağlı olarak ileri arıtmaya tabi tutulmakta ya da kanalizasyona deşarj edilmektedir. Membran proseslerle boyar madde giderilmesi için teknoloji seçimi, boyanın sınıfına ve istenen çıkış akımı kalitesine göre değişmektedir (Buckley, 1992).

Ters ozmoz, boya banyolarından gelen iyonların ve daha büyük maddelerin ayrılması amacıyla kullanılmaktadır. Bu proses ile asit, metal kompleks ve bazik boyarmaddeler gibi çözünen boyarmaddelerin atıksudan tamamen ayrılması mümkün olmaktadır. Direkt ve reaktif boyamada yüksek elektrolit konsantrasyonları kullanılması nedeniyle bu boyarmadde atıksularına ters ozmoz uygulanamamakta, ancak yıkama sularına uygulanabilmektedir. Prosesin uygulandığı her durumda permeat renksiz ve toplam katı miktarı çok düşük olmaktadır. Ancak ters ozmoz üniteleri genellikle yüksek ilk yatırım maliyetleri ve işletme giderleri ile karakterize edilmektedir. Bu uygulamanın dezavantajları (Buckley, 1992; Southern, 1995):

1. Yüksek maliyet
2. Konsantre akımın atıksu kaynağındaki hemen hemen tüm kirlenicileri içermesi
3. Konsantre akımın arıtılma zorunluluğu
4. Toplam çıkış suyunun yaklaşık % 20'sinin arıtılmaması ve tek başına yeterli olmaması
5. Arıtılmış akımın geridönüşüm için hala yüksek miktarda kirlenici içerme olasılığı olarak özetlenebilir.

Elektrodiyaliz prosesinde en önemli bileşen membrandır. Membranlar, iyon içeren, fakat suyun geçişine engel olan, yüksek kapasiteli özelliklere sahiptir. Bir katyonik membran elektrolit içine daldırıldığında, çözeltideki katyonik bileşikler membrana doğru hareket ederek içine girerler. Aynı anda anyonik bileşikler, sabit negatif yükler tarafından geri itilerek membran içine giremez. Anyonik membranlar, sabit pozitif yük içerir ve hareketli anyonlar ile nötrleşirler. Bu membran çözeltideki anyonları geçirir, katyonları içermez. Katyon içeren konsantre akım, konvansiyonel su

yumuşatıcı ya da yeterince saf olması durumunda boyama prosesinde kostik ya da sodyum karbonat olarak tekrar kullanılabilir. Toplam atıksuyun bir kısmının etkili bir biçimde arıtılmamış olması, konsantre akımın tesisten kaynaklanan tüm kirleticileri içermesi, süzüntü akımının geri dönüşüm için hala yüksek konsantrasyonda kirlenici içerebilme olasılığı ve atıksu içerisindeki iyonik olmayan türlerin arıtılmaması sistemin dezavantajlarını oluşturmaktadır (Southern, 1995).

Nanofiltrasyon, ters ozmoz ile ultrafiltrasyon arasındaki kolloidlerin ayrılması için kullanılmaktadır. Bu proses ile atıksudan boyarmaddeler giderildiği gibi yeniden kullanılmak üzere elektrolit geri kazanımı da söz konusudur (Wenzel ve diğ., 1996). Rejekteki boyarmadde konsantrasyonu artan basınçla artmakta, yeniden kullanılacak suyun rengi, basınç ayarı ile istenilen seviyeye getirilebilmektedir. Nanofiltrasyon ile haşılama kullanılan kimyasalların da geri kazanımı mümkün olmaktadır (Bhattacharya, 1992; Buckley, 1992). Arıtılan atıksu hacminin % 10'u kadar konsantre akım oluşabilmektedir. Konsantre akım atıksu içerisindeki neredeyse tüm organik kirleticileri ve inorganik kirleticilerin bir kısmını içermekte ve farklı yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Boyarmaddeler ya da atıksuyun diğer bileşenleri plastik membranlarla reaksiyona girebilmekte ya da zarar verebilmektedir. Seramik ve paslanmaz çelik nanofiltrasyon membranlarının oldukça pahalı olmaları tekstil atıksularının arıtılması amacıyla kullanımlarını kısıtlamaktadır. Nanofiltrasyon üniteleri aynı boyuttaki ters ozmoz üniteleri kıyasla daha pahalıdır. Ancak daha küçük hacimde konsantre akım oluşturmalarına rağmen permeatta daha fazla inorganik tuz konsantrasyonu içermektedir (Southern, 1995).

Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon işlemleri tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Bu iki tekniğin temel uygulaması yaklaşık 0,02 mm'lik partikül boyutundaki yüksek bağlı moleküler kütleyle sahip organik maddelerin ve askıda katı maddelerin miktarlarının azaltılmasıdır. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon tekniklerinin inorganik tuz konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi bulunmamakta ve boyar maddeler başka bir materyal üzerine adsorplanarak giderilemediği sürece renk azalmamaktadır. Bu iki teknik tek başına uygulandığı zaman sadece KOİ ve AKM giderimi için uygun olmaktadır (Southern, 1995).

2.5.2.2. Adsorpsiyon ve iyon değişimi

Adsorpsiyon, renk giderimi açısından oldukça etkili bir metottur. Boyarmadde gibi biyolojik olarak parçalanması zor veya imkansız organik maddelerin atıksudan giderilmesi uygun adsorbantlar üzerine tutunması ile gerçekleştirilmektedir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, aktif kömür,

silika jel, boksit, odun, zeolit, bentonit ve odun külü gibi kolay elde edilen ve ucuz adsorban maddeler de renk giderimi için uygun malzemelerdir. Bunun dışında, iyon değişimi reçineleri, biyoadsorbanlar ve sentetik selüloz ve diğer elyaf bazlı biyoadsorbanlar da kullanılmaktadır. Ancak, ilk yatırım maliyeti yüksek olan adsorpsiyon prosesinde, adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir. Bu durum da prosesin işletme maliyetinin yükselmesine sebep olmaktadır (Southern, 1995; Slokar ve diğ., 1998).

Bazı reaktif ve asit boyarmaddeler yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından, adsorpsiyon mekanizması ile renklerinin giderimi zordur. Asit, reaktif, direk, metal-kompleks ve bazik boyarmaddelerin atıksudan giderilmesinde iki aşamalı proses uygulanmaktadır. Prosesin ilk aşamasında adsorbant olarak geniş yüzey alanına sahip noniyonik polimerler kullanılmaktadır. İkinci aşamasında atıksu zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilir. Dispers boyalar gibi suda çözünmeyen boyarmaddeler için bu yöntem uygun değildir. Reaktif, direk, sülfür ve asit boyarmaddeleri içeren atıksuların gideriminde modifiye edilmiş selüloz da kullanılabilir. Akrilamid gibi pamuk üzerine aşılmalı, amino grubuna temasıyla zayıf bazik anyon değişimi olur. Ancak aktif karbon, diğer bütün boyalar için iyi sonuçlar vermektedir. Pahalı olduğu için, yerine aktif karbon kadar verimli olmasa da odun kömürü, kok veya turba da kullanılmaktadır.

Reaktif boyama yapan bir tekstil işletmesinin biyolojik arıtma çıkışımdan alınan numuneler üzerinde yapılan deneylerde 2 g/L'lik granüler aktif karbon dozajıyla % 80'lik bir renk giderme verimi elde edilmiştir (Southern, 1995; Slokar ve diğ., 1998).

Boyaların çoğunun kimyasal olarak anyonik (reaktif, asit ve direkt boyalar) ya da katyonik (bazik boyalar) olması nedeniyle teorik olarak boyar maddeler iyon değiştirici reçiler ile giderilebilmektedir. Atıksuyun oldukça yüksek olan inorganik yükü küçük anyon ve katyonlar için seçici olan konvansiyonel reçinelerin kullanımını kısıtlamaktadır. Büyük gözenekli reçinelerin boyar maddelerin giderilmesi amacıyla kullanımı üzerine yapılan çalışmada reçinelerin daha küçük inorganik iyonlar yerine daha büyük organik iyonları giderdiği bulunmuştur (Southern, 1995).

Biyoadsorbanlar, biyolojik olarak parçalanabilen ve adsorban ya da işletme şartlarında iyon değiştirici olarak davranabilen doğal polimerler veya sentetik türevleridir. Biyoadsorbanlar odun kömürü, kitin, aktif karbon, kil, toprak, diatoma toprağı, kompost, bitki türleri, petrokimyasallardan sentezlenmiş polimerler ve inorganik koagülanlar içermektedir. Biyoadsorbanların kullanımı ile boyar maddelerin giderilmesi adsorpsiyon ve iyon değişimi mekanizmaları ile

gerçekleşmektedir. Bu nedenle adsorbanın bağlama kapasitesi; boya molekülünün boyutuna ve yüküne, ortamın pH'ına ve tuz konsantrasyonuna bağlıdır. Slokar ve diğ. (1998) çeşitli biyoadsorbanlar (kitin, kitosan, kimyasal olarak modifiye edilmiş selüloz ve lignoselüloz) kullanarak asit, direkt ve reaktif boyalardan kaynaklanan rengin giderimini incelemiştir. Kullanılan adsorban maddelerden sadece birkaç tanesinin ticari kullanım için gerekli özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Fiyat ve bağlama kapasitesi göz önüne alındığı zaman kuarternize lignoselülozun asit boya içeren atıksuların arıtılması için en uygun adsorban olduğu sonucuna varılmıştır (Southern, 1995; Slokar ve diğ., 1998).

2.5.3. Kimyasal Yöntemler

2.5.3.1. 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 Fe (II) ve Fe (III) tuzları kullanılmaktadır. Boyarmaddeler çöktürme esnasında flokların içine tutunarak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler. Metal hidroksitler, hem çöktürücü hem de koagülant olarak etki ederler. Oluşan çökelek ise flotasyon, çökeltme, filtrasyon veya çamur oluşturan herhangi bir teknikle nihai bertarafı yapılmak üzere ortamdaki 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 bağlı olarak büyük miktarlarda çamur oluşumu ve bu çamurun toksik maddeler içermesi olasıdır. 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.

Koagülasyon ve flokülasyonda yaygın olarak kullanılan maddeler tüm boya çeşitlerinin gideriminde etkili olamamaktadır. Örneğin alum azo, reaktif, asit ve bazik boya maddelerden kaynaklanan rengin gideriminde etkili olamazken dispers ve

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

Pala (1998), reaktif, indigo ve kükürtlü boya atıksularında koagülasyon – flokülasyon yöntemi ile renk giderimi çalışması yapmıştır. Kirecin ana koagülan olarak kullanıldığı çalışmada kireç miktarının azaltılması amacıyla demir (II) ve demir (III) tuzları ile anyonik polielektrolit ilavelerinin etkileri araştırılmış ve üçlü kombinasyon ile % 70 – 96 arasında renk giderimi elde edilmiştir.

Joo ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada yüksek reaktif boya konsantrasyonuna sahip tekstil atıksularının koagülasyon – flokülasyon prosesi ile arıtımı araştırılmıştır. Çalışmada inorganik koagülan (alum ya da demir tuzu) ve polimer flokulan kullanılmıştır. Dört reaktif boya (black 5, Blue 2, Red 2 ve yellow 2) içeren sentetik atıksuda inorganik koagülan (1 g/L) kullanımı ile yaklaşık % 20 renk giderimi sağlanabilirken polimer flokulan ilavesiyle % 100'e ulaşan renk giderimi sağlanmıştır. Renk gideriminin polimer dozunun artması ile arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca renk gideriminin çözelti pH'ı ve kullanılan inorganik koagülan çeşidinden etkilendiği belirtilmiştir. Reaktif boyalardan kaynaklanan rengin gerçek atıksulardan gideriminde inorganik koagülanların tek başına kullanılmasının yeterli olmadığı gözlemlenmiştir. Ancak alum – polimer ve demir tuzu – polimer kombinasyonlarının kullanımı renk giderimini sırasıyla %60 ve % 40'a kadar çıkarmıştır.

Mo ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, Direkt Red 75 boyarmaddesi, polivinil alkol (PVA), NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarından oluşan sentetik boyama atıksuyunun membran proses öncesi HOC -100A, alum, FeCl₃ gibi kimyasal koagülanlar ile önarıtımı incelenmiştir. Optimum koagülan dozları ve işletme şartları jar test ile belirlenmiştir. Optimum şartlarda kullanılan tüm koagülanlarda yaklaşık % 90 materyal giderimi sağlanmıştır. Kullanılan koagülanlar arasında HOC – 100A'nın sentetik atıksuyun arıtımında en iyi sonuçları sağladığı ve alum, FeCl₃ gibi polimer ilavesine gereksinim duyulmadığı gözlemlenmiştir. İncelen sentetik atıksuyun önarıtımında HOC -100A, alum, FeCl₃ gibi organik ve inorganik koagülanların etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Tünay ve diğ. (1996) tarafından asit ve reaktif boyama yapan iki işletmenin atıksularında kimyasal koagülasyon ile renk giderimi çalışmaları yapılmıştır. Asit boyama yapan fabrika atıksularında 1000 mg/L alum dozunda % 55, denenen diğer koagülanlarda (FeCl_3 , FeSO_4) % 15 – 22 arasında renk giderimi elde edilmiştir. Reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin giderilmesinde ise FeSO_4 + kirecin pH 10.5'da uygulanması ile en iyi verim (% 91) elde edilmiştir.

Wenzel ve diğ. (1996), tarafından çeşitli tipte reaktif grupları olan azo tipi kromoforlara sahip 39 değişik reaktif boyanın sentetik ve gerçek atıksu numunelerinde kimyasal koagülasyon ile renk giderimi çalışmaları yapılmış ve kullanılan kimyasalları, renk giderme verimine göre sıralanmıştır. Organik polimerler ve PAC'ın renk gideriminde uygun kimyasallar olarak bulunduğu çalışmada düşük pH'da düşük dozların yeterli olduğu, ancak flokülasyon/çökeltme özellikleri bakımından yüksek pH seviyelerinin daha iyi sonuç verdiği belirtilmiş, uygun sıcaklık için ise 20 – 40 °C aralığı tavsiye edilmiştir.

2.5.3.2. Kimyasal oksidasyon prosesleri

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).

Kimyasal oksidasyon yöntemi ile renk giderimi, boyar maddelerin kromofor gruplarındaki konjuge bağ sistemlerinin parçalanarak renk veremez duruma getirilmesi (kısmi oksidasyon) ve indirgenen ara ürünlerin biyolojik oksidasyona uygun formlara dönüştürülmesini amaçlamaktadır. Bütün boyalar birçok konjuge olmuş veya aromatik bağlar içerirler ve oksidasyon için seçilen oksidan, doymamış bağlarla reaksiyon vererek bileşiği daha küçük moleküllü bileşiklere indirgemektedir (Southern, 1995; Powell ve diğ., 1994).

- **Ozonlama**

Ozon (O_3) oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden

elde edilmektedir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girerek ozonun oluşumunu sağlamaktadır (Ölmez, 1999).



Atıksu arıtımı amacıyla ozonun kullanımı 1970'lerin ilk yıllarında başlamıştır. Ozon stabil olmaması nedeniyle çok kuvvetli bir oksidandır. Oksidasyon potansiyeli 2,07 eV (Cl_2 'nin potansiyeli = 1,36 eV'tur). Ozon ile oksidasyonun ilk kullanım alanı içme sularının dezenfeksiyonu olduğu halde deterjanlar, klorlu hidrokarbonlar, fenoller, pestisitler ve aromatik hidrokarbonların bozunmasına yardımcı olarak atıksulardan birçok toksik kimyasalın uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Slokar ve diğ., 1998).

Tekstil atıksularının arıtımında ozonla kimyasal oksidasyon prosesinin kullanımı son yıllarda oldukça fazla ilgi görmeye başlamıştır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması uygulamalarında ozon, genellikle organik maddesi giderilmiş suyun geri kazanılması için gerekli renk standardının sağlanması ve biyolojik arıtmadan önce biyolojik arıtma için inert olan yüksek moleküllü bileşiklerin oksitlenerek biyolojik arıtma için uygun hale getirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Atıksuların arıtılması amacıyla ozon kullanımında ozonun sudaki kısa yarılanma ömrü bir dezavantaj oluşturmaktadır. Ozon saf suda yaklaşık olarak 20 dakikada bozunmaktadır. Ayrıca boyar maddeler gibi bileşiklerin varlığında bu süre belirgin bir şekilde kısalmaktadır. Ozonun stabilitesi tuzların varlığı, pH ve sıcaklık tarafından etkilenmektedir. Alkali tuzların mevcudiyetinde ozonun çözünürlüğü düşerken, nötral tuzların varlığı çözünürlüğü artırabilmektedir. Ozon alkali şartlarda asidik şartlara göre daha hızlı bozunmaktadır. Sıcaklığın artması ile ozonun çözünürlüğü düşmektedir (Slokar ve diğ., 1998).

Ozonun H_2O_2 aktivatörü olarak kullanılması durumunda renk giderme oranı artarken atıksuda ek bir kirlilik yükü meydana gelmektedir. H_2O_2/O_3 kombinasyonu ile renk giderimi direkt, metal – kompleks ya da mavi dispers boyalar için uygun bir yöntemdir. Ancak asit ve kırmızı dispers boyaların gideriminde ve direkt, metal – kompleks, dispers ve reaktif boya karışımlarının gideriminde de bazı problemler mevcuttur (Slokar ve diğ., 1998).

Ozonlamanın KOİ, BOİ ve TOK parametreleri üzerindeki etkileri için farklı görüşler mevcuttur. Bazı araştırmacılar, TOK ve KOİ'nin ozonla arıtma ile azaltılamadığı, KOİ ve BOİ'nin ozonlamayı takiben artabileceğini belirtirken diğer araştırmacılar KOİ ve

BOİ'de rastlanabilecek bir azalmanın tamamen rastlantısal olduğunu iddia etmektedirler. Tüm bunlara karşılık; ozonlamanın moleküler yapıda bulunan çift bağları kırarak daha küçük organik moleküllere dönüşümü sağlaması, ayrıca biyolojik arıtma verimini yükseltmesi bu işlemi kimyasal arıtma sonrası kullanılabilir bir seçenek haline getirmektedir. Yan ürün olarak oksijen vermesi ve toksik bileşen oluşturmaması açısından da ozon tercih edilebilecek bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Slokar ve diğ., 1998).

Çözünebilen bileşiklerin ozon ile oksidasyonu birincil arıtmada etkili olmadığı için ozonlama bir aktif çamur prosesini takiben üçüncül arıtma olarak önerilmektedir. Boyarmaddelerin yanı sıra farklı bileşenleri içeren atıksuların saf boya çözeltilerine oranla renk giderim verimleri yaklaşık % 20 kadar daha düşük olmaktadır. İndirgen maddelerin ve köpük yapan maddelerin ön arıtımı ozonlama ile renk giderme verimini artırmaktadır (Slokar ve diğ., 1998).

Perkins (1994), ozonlama gibi oksidasyon proseslerinin, dispers boyalar hariç, diğer boyaların renginin giderilmesinde etkili olduğunu fakat KOİ'yi iyi gideremediğini belirtmiştir. Snider ve diğ. (1974), bazı boyarmaddeleri içeren atıksuların renginin giderilmesinde ozon kullanarak iyi sonuçlar bulmuşlardır. Tzitzis ve diğ. (1994) ham ve kimyasal olarak çöktürülmüş atıksuya ozon uygulayarak ham atıksuda %50, kimyasal olarak çöktürülmüş atıksuda % 90 verim elde etmişlerdir. Gökçen ve Özbelge (2005) yaptıkları çalışmada, Asit Kırmızı 151 boya çözeltilisinin nötral koşullarda ve 25 °C'de ozonlama prosesi ile biyolojik arıtılabilirliğinin arttığı sonucuna ulaşmışlardır.

Muthukumar ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada Asit Red 88, Asit Orange 7, Asit Orange 10, Asit Red 73 boyarmaddelerini ve Na₂SO₄ tuzunu içeren boya çözeltilerinin O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/UV/H₂O₂ gibi ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılmasını araştırmışlardır. İleri oksidasyon yöntemleri arasında O₃/UV/H₂O₂ prosesinin Asit Red 88 boyarmaddesi dışındaki boyarmaddelerin renk gideriminde daha etkili olduğu belirlenmiştir. O₃/UV prosesinin Asit Red 88 boyarmaddesi için daha yüksek renk giderimi sağladığı gözlemlenmiştir. Asit Orange 10 hariç incelenen boyarmaddelerde % 60'tan yüksek KOİ giderimi elde edilirken Asit Orange 10 boyarmaddesinde O₃/H₂O₂, O₃/UV/H₂O₂ proseslerinde % 45'ten az KOİ giderimi elde edilmiştir. Yapılan çalışmada; sadece naftalen halkasına sahip asit boyarmaddelerin benzen ve naftalen halkalarının kombinasyonuna sahip asit boyarmaddelerden daha hızlı renk giderimine maruz kaldığı, boyarmaddenin yapısındaki sülfonik asitlerin artmasının renk giderimini kolaylaştırırken azo grupların artmasının renk giderim süresini artırdığı, nötral pH'larda renk gideriminin yavaş

olduğu asidik ve alkali şartlarda daha yüksek olmasına karşın O₃/H₂O₂ prosesinde pH artışının renk giderim süresini artırdığı ve tuz konsantrasyonunun renk giderimi üzerine etkisinin kesin bir eğilim göstermediği sonuçlarına ulaşılmıştır.

2.5.3.3. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)

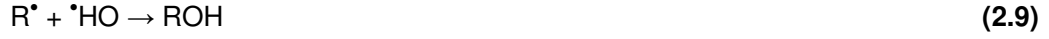
Son 20 yılın üzerinde, çevresel kirlenmelerle ilişkili olarak ekolojik risklere ve insan sağlığına artan duyarlılıktan dolayı çevresel düzenlemelerde daha katı kurallar alınmıştır. Bu yüzden bu ihtiyaçları daha az bir maliyetle gerçekleştirmek için daha ileri arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin bir grubu İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) olarak tanımlanır. Bu prosesler genel olarak ortam sıcaklığı ve basıncında dahi kuvvetli ve bu nedenle az seçici, kısa elektrofilik karakterli bir oksidan (OP= 2.8 eV) olan hidroksil radikali (*OH) üretimi ve kullanımını gerektirir (Oppenlaender, 2003; EPA, 1998; Glaze, 1987). Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert kirleticilerin oksidasyonu için gerekli hidroksil radikali fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yollarla üretilebilir. Bu proseslerin en önemli özelliği endüstriyel bir atıksuyun toksisitesini azaltması ve biyolojik arıtılabilirliğini arttırmasıdır. İleri oksidasyon teknikleri arasında fenton, fotofenton, TiO₂/UV-A, TiO₂/UV-A + H₂O₂ ve ozonun çeşitli kombinasyonları da yer alabilmektedir.

- **Fenton prosesi**

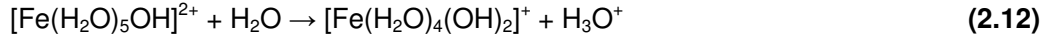
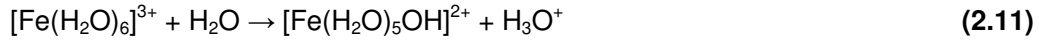
Fenton reaktanı, demir (II) iyonu tarafından katalizlenen H₂O₂ oksidasyonu olarak tanımlanmaktadır. Fenton oksidasyonu, demir(II) tuzları (genellikle FeSO₄.7H₂O) ve H₂O₂ birlikte bulunduğu, asidik (pH = 2-5) ortamlarda meydana gelmektedir. H₂O₂ ve Fe (II) iyonları kuvvetli asit ortamda oldukça karardır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu oksitleme gücü yüksek hidroksil radikalleri meydana gelmektedir. Oksidasyonla yüksek molekül ağırlıklı maddeler daha düşük ağırlıklı moleküllere dönüşürken Fe²⁺ de Fe³⁺e yükseltgenmektedir. Organik madde ve Fe (II) iyonları bulunan kuvvetli asit bir ortama H₂O₂ ilave edildiğinde kompleks bir redoks reaksiyonu meydana gelmektedir (Gregor, 1992; Kuo, 1992).



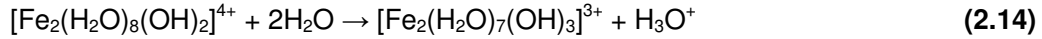
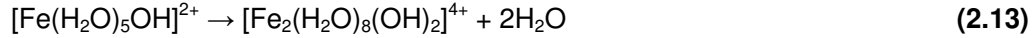
Oluşan hidroksil radikali organik madde (RH) ile reaksiyona girerek boya moleküllerinin kromofor ve kromojenini parçalamakta ve böylece renk giderimini sağlamaktadır (Kuo, 1992).



Organik maddelerin parçalanarak ürünlere dönüşmesi renk gideriminde avantaj sağlamaktadır. Yukarıdaki reaksiyonlara takiben demir iyonları suya verildiği zaman hidroksit iyonları ile ferrik hidroksi komplekslerini oluşturmakta ve aşağıdaki koagülasyon reaksiyonları meydana gelmektedir (Kuo, 1992).



(2.11) ve (2.12) eşitliğinde oluşan kompleksler polimerize olmaktadır. Düşük pH değerlerinde koagülasyon meydana gelmekte ve rengin azalması sağlanmaktadır (Kuo, 1992).



Atıksuda içerisinde geri kalan rengi giderilmiş boya molekülleri yumaklaştırılıp çöktürebilmektedir. Bu nedenle proses KOİ giderimini sağlamaktadır (Kuo, 1992).

Fenton prosesinin en iyi çalışma aralığı pH 2 – 5 arasındadır. pH 3.5'den düşük olduğunda demir II ve hidrojen peroksit daha kararlı olduğundan oksidasyon gücü fazladır. pH 4'ten sonra demir II hidrokso kompleksleri oluşmaya başlamaktadır. Bu da çalışma veriminin düşmesine neden olmaktadır. Ortama ilave edilen demir II dozunun artması redoks reaksiyonlarının tamamlanmasına ve koagülasyona sebep olduğundan giderme verimini etkilemektedir. Fenton prosesinde yüksek H₂O₂:organik madde oranı daha yüksek organik madde bozunması, yüksek demir konsantrasyonu ise yüksek reaksiyon hızı sağlamaktadır. Ancak, hidrojen peroksit miktarındaki artış renk giderimini arttırmakla beraber suda reaksiyona girmeden kalan hidrojen peroksit KOİ girişimine yol açmaktadır. Bu sebeple çalışmalarda mutlaka reaksiyon sonunda atıksudaki hidrojen peroksit miktarı kontrol edilmelidir.

Fe^{2+} ya da H_2O_2 konsantrasyonunun fazla olması durumunda ortaya çıkan $\cdot OH$ reaksiyonlarının önlenmesi için Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının belirlenmesine dikkat edilmesi gerekmektedir. Başka bir deyişle proses verimini maksimuma çıkarabilmek amacıyla öncelikle optimum $Fe^{2+}:H_2O_2$ kütle oranının belirlenmesi gerekmektedir. Fenton prosesi için en iyi sıcaklık 25 – 40 °C arasındadır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça fenton prosesi ile renk giderme veriminin arttığı ve hidrojen peroksite dönüşüm süresinin kısaldığı görülmüştür (Kuo, 1992; Huang ve diğ., 1993; Lin ve Chen, 1997b; Kang ve Chang, 1997).

Fenton reaktifi biyolojik arıtmayı yavaşlatan ya da toksik olan atıksuların oksidasyonu için çok uygun bir yöntemdir. KOİ, renk ve toksisite gideriminde sağladığı avantajların yanı sıra bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Prosesin flokülasyon gerektirmesi nedeniyle kirleticiler atıksudan bertarafı ekolojik olarak sorun yaratabilecek olan çamura geçmektedir. Bu problemi önlemek amacıyla Fenton çamuru geri devir sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemin kullanılması ile Fe(III) çamuru depolanması ortadan kaldırılmaktadır (Slokar ve diğ., 1998).

Fenton prosesi, özellikle belediyelerin fenton çamurunun kanalizasyona deşarjına izin verdiği durumlarda tercih edilmektedir. Birincil çamur öndürülmeye yüklenir ve böylece neredeyse hiç çaba harcamadan mekanik ayırma ile giderilebilmektedir. Ayrıca biyolojik açıdan bakıldığı zaman sadece çamur özellikleri iyileştirilmemektedir üstelik son durultma işlemine olumlu etki eden fosfat giderimi de mümkün olmaktadır. Renk giderimi söz konusu olduğunda bu yöntemin farklı boya çeşitleri için uygun olduğu bilinmektedir.

Slokar ve diğ. (1998) tarafından yapılan çalışmada, reaktif, direkt, metal – kompleks, pigment, dispers ve vat boyalarda yüksek renk giderim oranları elde edilirken; C.I. Vat kırmızı (%50) ve C.I. Dispers (%50) içeren atıksu Fenton prosesi ile arıtılması durumunda düşük renk giderme oranları elde edilmiştir.

Fongsatitkul ve diğ. (2004), tarafından yapılan çalışmada biyolojik arıtmayı tek başına ve Fenton prosesi ile kombine ederek, tekstil atıksularının arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmada biyolojik arıtma, biyolojik arıtma öncesi kimyasal oksidasyon ve biyolojik arıtmayı takiben kimyasal oksidasyondan oluşan üç farklı sistem ile arıtma denenmiştir. İkinci sistemin KOİ, nütrient ve renk giderimi açısından en verimli olduğu sonucu elde edilmiştir.

Kuo (1992) tarafından Fenton prosesi ile boyama atıksularında reaktif, dispers, asit, bazik boyarmaddelerden kaynaklanan rengin giderimi araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda Fenton prosesinin pH 3.5'in altında iyi sonuç verdiği, en etkili pH

aralığının 3 – 3.5 olduğu, bu aralıkta uygun dozajlar sağlanması durumunda % 88 KOİ, % 97 renk giderimi elde edildiği bulunmuştur. pH 4'ün üzerinde hiç renk giderimi gözlemlenmemiş ve H₂O₂'nin etkisiyle KOİ'de artış tespit edilmiştir. Farklı boya tipleri için farklı H₂O₂ ve FeSO₄ dozajlarının etkili olduğu ve sıcaklık artışının renk giderimini artırdığı gözlemlenmiştir.

Rodriguez ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada Güney Fransa'da bulunan bir tekstil endüstrisine ait biyolojik ayrışmaya dirençli olarak karakterize edilen atıksuyun biyolojik olarak ayrışmasını geliştirebilmek amacıyla fotofenton prosesinin ön arıtma olarak kullanımı araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda belirlenen optimum koşullar; Fe²⁺, H₂O₂ konsantrasyonları 1.43 ve 441.2 mmol/L ve sıcaklık 60 °C olarak belirlenmiştir. Atıksuyun % 40 ve % 70 fotomineralizasyonundan sonra biyolojik parçalanabilirliği incelenmiştir. UV – VIS ve HPLC (yüksek performans sıvı kromatografı) analizleri sonucunda fotokimyasal olarak arıtılan atıksuda biyolojik ayrışmaya dirençli aromatik ara ürünlerin çıkış suyunda kaldığı belirlenmiştir. Fotokimyasal olarak arıtılan atıksuyun biyolojik ayrışmaya uygun olmadığı ve tam mineralizasyonunun biyolojik olarak gerçekleştirilemeyeceği sonucuna ulaşılmıştır.

Liu ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, direkt (Everdirect Supra Blue FBL), asit (Isolan Orange S – RL) ve vat (Indantherene Red FBB) boyarmaddelerinin Fenton ve UV/Fenton prosesleri ile bozunması ve renk giderimleri araştırılmıştır. Fenton ve UV/Fenton proseslerinin her ikisinde de renk giderimi açısından çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. TOK gideriminde ise FBL ve FBB boyarmaddelerinde iyi giderim sonuçları elde edilmesine karşın S – RL boyarmaddesinde sadece yaklaşık olarak % 60 giderim elde edilebilmiştir. Üç boyarmadde için de optimum pH değerinin pH 3 olduğu bulunmuştur. Fenton prosesinin boyarmaddelerin renk ve TOK gideriminde oldukça etkili olduğu; UV/Fenton prosesinde ise (FBL ve FBB boyarmaddelerinde) Fenton prosesine göre küçük bir artış sağlandığı ancak S-RL boyarmaddesinden kaynaklanan TOK gideriminde UV radyasyonu ile önemli gelişme sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca Fenton prosesinde FeCl₃ koagülasyonuna göre daha iyi arıtma verimi sağlamanın yanı sıra daha az çamur oluştuğu da belirlenmiştir.

Park ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada ön arıtma ve aktif çamur çıkışında, Fenton prosesi ile biyolojik olarak ayrışmayan organiklerin ve rengin giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Solozhenko ve diğ. (1995), azo boyarmadde grubundan Aktif Sarı Lightfast 2 KT (AYL) boyarmaddesinden kaynaklanan rengin Fenton prosesi ile giderimini incelenmişler ve %95 – 97 oranında renk giderimi elde etmişlerdir.

- **H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon prosesi**

Hidrojen peroksit 280 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı ile etkileştiğinde, ısıl bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini aşağıdaki reaksiyona göre oluşturmaktadır. Bu tepkime pH'a bağlıdır ve alkali koşullarda H₂O₂'in ısıl bozunması artmaktadır. Bunun nedeni peroksit anyonunun (HO₂⁻) 254 nm'de molar absorpsiyon katsayısının (240 M⁻¹cm⁻¹) daha büyük olmasıdır. H₂O₂'nin suda kolay çözümlü olması, ısıl kararlılığı, yatırım maliyetinin düşük olması ve kolay işletilebilir olması bu prosesin sağladığı kolaylıklardan bazılarıdır (Legrini ve diğ., 1993; Rajeshwar, 1996; Andreozzi ve diğ., 1999).



H₂O₂, tekstil atıksularından renk ve organik madde giderimi için tek başına etkili değildir. Ancak UV gibi bir katalizör vasıtasıyla bozundurulup hidroksil radikallere dönüştürülerek etkili hale getirilebilmektedir (Slokar ve diğ., 1998).

Reaksiyonlar sırasında oluşan hidroksil radikalleri seçici değildir ve boyar maddeleri, hidrojen atomu çıkartılması ve çift bağlara katılma şeklinde oksitlemektedir. Kromofor grupları veya kromojeni oksitlenen boyar madde renk verici özelliğini kaybetmektedir. H₂O₂/UV-C prosesi azo boyaların giderilmesi için uygundur ancak ham atıksuda boyar maddelerden başka organik maddeler, ışığı absorbe eden maddeler ve radikal süpürücüler prosese girişim yaparak verimi azaltmaktadır. Düşük pH, radikal süpürücülerin elimine edilmesi için uygundur ancak pH'ı yüksek atıksularda pH'ı düşürmek için çok miktarda asit kullanmak gerekmektedir. H₂O₂/UV-C prosesini etkileyen faktörler; H₂O₂ konsantrasyonu, UV-C ışık şiddeti, pH, boya yapısı ve boya banyosu bileşimidir. Genel olarak renk giderimi pH 7 civarı, yüksek UV radyasyon şiddeti, optimum H₂O₂ konsantrasyonu ve oksidasyon potansiyeli peroksitten yüksek olan oksitleyici maddeler içermeyen boya banyolarında en çok etkili olmaktadır (Slokar ve diğ., 1998).

Slokar ve diğ. (1998), boyar maddelerin H₂O₂/UV-C prosesi ile giderimi üzerine yaptığı çalışmada asit boyaların H₂O₂/UV-C ile bozunmasının çok daha kolay olduğunu ve azo gruplarının sayısının artması ile proses veriminin düştüğünü göstermiştir. Ayrıca sarı ve yeşil reaktif boyaların giderimi için daha uzun süre

gerekirken diğer reaktif boyalar ve metal – kompleks ile dispers boyalar için daha kısa süre gerektiğini sonucuna ulaşılmıştır.

Ayrıca Shyh-Fang ve diğ. (1999) 10. dakikadaki renk gideriminin 120. dakikadaki %9'u olduğu durumlarda renk giderimi için daha uzun reaksiyon sürelerinin avantajlı olduğunu bulmuşlardır.

Georgiou ve diğ. (2002) ve Rosario ve diğ.(2002) reaktif boyaların H₂O₂/UV-C prosesi ile 1-2 saat içinde TOK giderimini %80-82 bulmuştur. Arslan ve diğ., (2002) sentetik boya banyosu çıkışı için TOK giderimini 680 mg/L H₂O₂ kullanarak pH= 3 ve 7'de sırası ile %30.4 ve %13.9 bulmuştur.

Tablo 2.2'de kimyasal oksidasyon ve ileri oksidasyon proseslerinin bazılarının birbiriyle karşılaştırmasını yapılarak her birinin teknik ve ekonomik avantaj ve dezavantajlarını belirtilmektedir.

Tablo 2.2. Bazı Çok Fazla Uygulanan Kimyasal Oksidasyon Proseslerinin Karşılaştırılması (Flaherty ve Huang, 1992; Gregor, 1992)

Proses	Avantajları	Dezavantajları
Fenton Prosesi	<p>Prosesi ve ekipmanı çok basit</p> <p>KOİ giderimi (reaktif boyalar için geçerli değildir) yüksek</p> <p>Çok düşük ilk yatırım ve düşük işletme maliyeti</p> <p>Çok düşük enerji tüketimi</p> <p>Çok hızlı reaksiyon</p> <p>Prosesi takip eden bir biyolojik arıtma sistemi için zehirlilik azalması</p> <p>Toksik ve/veya zor ayrışan bileşiklerin kısmen etkisizleşmesi</p>	<p>Demir(III) içeren çamur oluşumu</p> <p>Düşük pH (2-5) ortamı nedeniyle potansiyel korozyon problemi ve pH ayarlama ihtiyacı + maliyeti</p> <p>Kimyasal ihtiyacı yüksek</p> <p>Her koşulda (KOİ, TOK) kısmı (% 45-75 arasında değişen) oksidasyon</p>
O₃	<p>Çok iyi renk giderimi</p> <p>Kısa reaksiyon süreleri</p> <p>Çamur oluşumu yok</p> <p>Ayrı bir kimyasala ihtiyaç yok</p>	<p>Yüksek elektrik enerji tüketimi</p> <p>Sadece kısmı oksidasyonun gerçekleşmesi,</p> <p>Bazen toksik/zor ayrışan ara ürün oluşumu</p>
H₂O₂/UV-C	<p>Çamur oluşumu yok</p> <p>Yüksek güvenlik, kolay uygulama</p> <p>Yüksek KOİ ve TOK giderimi</p> <p>Kimyasal ihtiyacı çok düşük</p>	<p>Bütün boyalar için uygun değildir</p> <p>Askıda katı maddenin/türbiditenin önceden giderilmesi gerekir</p> <p>Yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti (Enerji tüketimi çok yüksek)</p> <p>Yüksek KOİ içeren atıksularda (> 1000 mg/L) çok etkili değil</p>
O₃/H₂O₂ (Perozon)	<p>Çamur oluşumu yok</p> <p>Çok kısa reaksiyon süreleri</p> <p>Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süreleri</p> <p>Çok düşük kimyasal ihtiyacı</p>	<p>Sıyırma etkisi</p> <p>Bütün boya tiplerine uygulanamaz</p> <p>Kullanılmayan ozonun yok edilmesi</p> <p>Toksisite, güvenlik ve işletme problemleri</p> <p>Kısmi KOİ giderimi</p> <p>İlk yatırım maliyeti çok yüksek</p> <p>İşletme maliyeti ve enerji tüketimi yüksek</p>

2.6. Elektrokimyasal Prosesler

2.6.1. Elektrokimyasal Arıtma Uygulamaları ve Avantajları

Çevre kirliliği kontrolü için kullanılan elektrokimyasal proseslerin birçoğu türlerin elektrot yüzeyinde doğrudan reaksiyonunu içermektedir. Bu nedenle, bu prosesler direkt (doğrudan) elektroliz adını almaktadır. Diğerleri ise elektrotta aktif türlerin oluşması ve daha sonra bu türlerin hedef kirleticilerle reaksiyonunu içermektedir. Bunlar ise dolaylı elektroliz adını almaktadır. Dolaylı prosesler elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektroflokülasyon gibi prosesleri kapsamaktadır. Elektrokimyasal arıtımın avantajları ise aşağıda özetlenmektedir (Rajeshwar ve Ibanez, 1997).

2.6.1.1. Çevresel uygunluk

Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrot olup, temiz bir reaktiftir. Proseste genellikle çok fazla reaktif ilavesi gerekmemektedir. Ayrıca bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliği nedeniyle ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

2.6.1.2. Çok yönlülük

Direkt ve dolaylı oksidasyon ve redüksiyon içeren elektrokimyasal prosesler, nötr, pozitif ya da negatif yüklü, inorganik, organik veya biyokimyasal türlerin oluşmasını sağlamaktadırlar. Ayrıca, katı, sıvı ve gaz kirleticilerle de alakalı olabilir ve çökelti ve gaz türlerin oluşumunu, pH değişimlerini ve yük nötralizasyonunu azaltırlar. Kirleticilerin elektrolizinden oluşan ürünler genelde yararlıdırlar. Ek olarak, bir reaktörün dolgunluğu, elektrotun malzemesi, şekli ve görünümü de verimde önemlidir. Çoğu zaman aynı reaktör birden fazla elektrokimyasal reaksiyon için çok az bir değişiklik yapılarak kullanılabilir. Bir de çok küçük hacimlerden çok büyük hacimlere kadar arıtım mümkündür (mikrolitre mertebesinden milyon litrelere kadar).

2.6.1.3. Enerji etkinliği

Elektrokimyasal prosesler elektrokimyasal olmayan denk proseslere göre daha düşük sıcaklık ve basınç gereksinimlerine sahiptirler. Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlar nedeniyle oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi olacaktır.

2.6.1.4 Güvenlik

Eklenen kimyasalların miktarının az olması ve zararsız yapılarının olması nedeniyle, elektrokimyasal prosesler güvenlidir.

2.6.1.5 Seçicilik

Çoğu durumda uygulanan potansiyel spesifik bağları kırabilmek için kontrol altındadır. Bu nedenle de yan ürünlerin oluşumu engellenmektedir.

2.6.1.6 Otomatik düzene uyum

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan elektriksel değişkenler (I, E vs.) kısmen, bilgi edinme, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özellik göstermektedirler.

2.6.1.7 Maliyet

Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işetilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre daha az bir alan işgal etmektedir.

2.6.2. Elektrooksidasyon

2.6.2.1. Elektrooksidasyon prosesi genel esasları

Elektrooksidasyonun atıksu arıtımında kullanılması amacıyla yapılan çalışmalar 19. yüzyıla kadar dayanmasına rağmen bu teknik ile ilgili geniş çaplı araştırmalar 1970'lerin sonunda başlamıştır. Son yirmi yıl boyunca bu alandaki araştırmalar; çeşitli kirleticilerin farklı elektrotlarda oksidasyon verimleri, elektrokatalitik aktivitenin ve elektrot materyallerinin elektrokimyasal stabilitesinin geliştirilmesi, proses verimine etki eden faktörlerin araştırılması ve kirletici bozunma mekanizma ve kinetiklerinin bulunması üzerine yoğunlaşmaktadır (Chen, 2004).

Elektrooksidasyon, çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik vb.) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses olarak tanımlanabilir. Elektrooksidasyonda en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmektedir (Rajeshwar ve diğ., 1994; Scott, 1995). Titanyum bazı üzerine RuO₂, Co₃O₄ ve MnO₂ uygulanması ile oluşturulan anot diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve KOİ giderim verimleri Tablo 2.3'de verilmiştir. Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyon söz konusudur.

Tablo 2.3. Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve KOİ Giderim Sonuçları (Yokovlev ve diğ., 1988; Szpyrkowicz ve diğ., 1995; Scott, 1995)

Anot Materyali	Renk Giderimi(%)	KOİ Giderimi(%)
Ti/Pt	40	9
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	42	26
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	45	23
Ti/Pt-Ir	50	39
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	46	10
TiRhO _x -TiO ₂	47	29
TiPdO-Co ₃ O ₄	48	25
Ti/RuO ₂	99	90
Ti/Pt	99	99
Ti/Pt-Ir	99	82

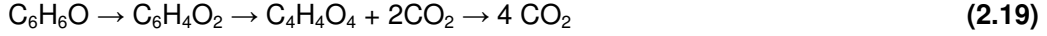
Anodik oksidasyon ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşenlerin elektrooksidasyonu, elektrokimyasal dönüşüm ve parçalanma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm ve parçalanma anotlarda fiziksel olarak adsorbe edilmiş aktif oksijen (adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri, •OH) ya da kimyasal olarak adsorbe edilen aktif oksijen (MO_{x+1}) oluşumu ile gerçekleşmektedir. Fiziksel olarak adsorblanmış aktif oksijen organik maddelerin (R) tam olarak parçalanmasına yol açarken kimyasal olarak adsorblanmış aktif oksijen seçimli oksidasyon ürünlerinin oluşumunda yer almaktadır (Chen, 2004; Pulgarin ve diğ. 1994).



Elektrokimyasal dönüşüm, toksik, biyolojik olarak parçalanmayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, elektrooksidasyondan sonra biyolojik arıtım gerekmektedir. Elektrokimyasal ayrıştırmada ise CO₂ ve H₂O açığa çıkmaktadır. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada; 1,4-benzokinon içeren çözeltilerden Ti/IrO₂ anot elektrotlar kullanıldığı zaman toksik olmayan ve biyolojik ayrışabilirliği kolay alifatik organik bileşikler oluşurken, Ti/SnO₂ anot elektrotlar kullanıldığında ise CO₂ ve H₂O açığa çıktığı belirtilmiştir (Pulgarin ve diğ., 1994).

Anodik oksidasyon ile organik maddelerin tam oksidasyonu bazen gerçekleşmemektedir. Kirleticilerin anodik oksidasyonu doğrudan elektrotlarda yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir.

Yüksek molekül ağırlıklı organiklerin tam oksidasyonu için daha fazla elektron ve enerji gereksinimi nedeni ile prosesin işletme ve yatırım maliyetinin artmasına neden olacaktır. Anodik oksidasyona bir diğer örnek de fenolün sulu ortamda benzokinona ve ardından maleik aside sonuç olarak da CO₂ ve H₂O'ya oksidasyonudur (Scott, 1995).



Dolaylı oksidasyonda ise, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu ortamda bulunan veya dışarıdan sisteme ilave edilen bazı kimyasal maddelerden oksitleyici ajanlar şeklinde türler (Cl₂, ClO₂, O₃, O[•], OH[•], ClOH[•], H₂O₂, O₂, H₂, CO₂ gibi) oluşmaktadır. O[•], OH[•], ClOH[•] yüksek oksitleyici güce sahip çok kısa ömürlü radikallerdir. Bu radikaller tekrar Cl₂, ClO₂, O₃, H₂O₂ ve O₂ gibi oksitleyici türlere dönüşmekte veya doğrudan organik maddeleri okside etmektedirler. Radikallerin oldukça uzun ömürlü olduğu ve oksidasyon prosesindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içinde difüzlendiği durumda (direkt veya doğrudan oksidasyon) radikallerin parçalanmasından birincil (Cl₂ ve O₂) ve ikincil (ClO₂ ve H₂O₂) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır (Vlyssides ve diğ., 1999; Vlyssides ve diğ., 2000).

Atıksu içerisindeki kirleticiler elektrokimyasal olarak üretilen H₂O₂ ile de oksitlenebilmektedir. Bu sistemde, katot materyali olarak gözenekli karbon – O₂ beslemeli politetrafloraetilen (PTFE) ya da Pb/PbO₂, Ti/Pt/PbO₂ veya Pt kullanılabilir. Hidrojen peroksit ve Fe²⁺ arasındaki reaksiyon seçici olmayan güçlü bir oksidant oluşturmaktadır. Kimyasal Fenton prosesinde H₂O₂ ve Fe²⁺ dışarıdan ilave edilirken elektrofenton prosesinde elektrokimyasal olarak yerinde üretilebilmektedir. H₂O₂, çözülmüş oksijenin indirgenmesi, Fe²⁺ ise Fe³⁺'nin indirgenmesi ya da çözünen demir anodun oksidasyonu ile aşağıdaki reaksiyonlara göre üretilmektedir (Chen, 2004; Oturan ve diğ., 2001; Qiang ve diğ., 2003).



Elektrofenton reaksiyonunda gerekli olan H₂O₂'in üretimi için kullanılan suyun moleküler oksijene oksidasyonu anodik bir reaksiyondur (Oturan ve diğ., 2001).



Elektrofenton prosesi UV ışması ile birlikte kullanıldığında anilin giderimi yaklaşık olarak % 95 bulunmuştur. Ayrıca sisteme oksijen verilmesi anilin giderimine yardımcı olmaktadır (Chen, 2004).

Atıksu içerisindeki organik bileşiklerin doğrudan elektrooksidasyon hızı anodun katalitik aktivitesi, uygulanan akım yoğunluğu ve anodun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. İndirekt veya anodik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidanların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirleticilerin elektrooksidasyonu anodik elektrokimyasal prosese dayandırılmaktadır çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO₂ ve H₂O'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler (Vlyssides ve diğ., 1999; Vlyssides ve diğ., 2000; Feng ve diğ., 2003; Chen, 2004.).

Birçok çalışmada asidik çözeltilerde; O₂, serbest klor ve belli miktar O₃ ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler ortaya çıkmaktadır. Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanı sıra O₂, bir miktar H₂O₂ ve belki O₃ oluşabilmektedir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir.



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO₃⁻, oluşumundan dolayı klorür, klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusu olmaktadır. Bu yüzden elektrooksidasyon prosesinde düşük pH'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali – nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır (Vlyssides ve diğ., 2001; Vlyssides ve diğ., 2000). Bundan dolayı elektrokimyasal arıtım sistemlerinde elektriksel iletkenlik ve kirlenici bileşiklerin oksitlenmesi amacıyla destek elektrolitler ortama ilave edilmektedir. Bu elektrolitlerin en yaygın kullanılanları NaCl, AlCl₃,

$FeCl_3$ gibi tuzlardır ancak atıksularda birçok anyon ve katyon bulunması nedeniyle sisteme dışarıdan bu bileşiklerin ilavesi çoğu zaman gerekmemektedir. Bu durum atıksuların elektrokimyasal prosesler ile arıtımında bir avantaj oluşturmaktadır (Vlyssides ve diğ., 1999; Vlyssides ve diğ., 2000).

İdeal bir elektrooksidasyon prosesinin, arıtma veriminin yüksek olması, teknolojik gelişmelere kolay adapte olabilmesi ve arıtım sonucu oluşan ürünlerin toksik olmaması gerekmektedir. Kirleticilerin elektrooksidasyonu sonucu oluşan ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanı sıra uygun deşarj standartlarını da sağlaması gerekmektedir (Scott, 1995).

2.6.2.2. Elektrooksidasyon prosesi uygulama alanları

Elektrooksidasyon; evsel atıksuların, tekstil ve boyahane atıksularının, poliaromatik organik kirleticiler içeren atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Ayrıca; metal iyonlarının giderimi ve geri kazanımı işlemlerinde, katı atık deponi alanlarından kaynaklanan sızıntı sularının arıtımında da kullanılmaktadır (Rajkumari ve diğ., 2004; Awad ve Galva, 2005; Van Hege ve diğ., 2004; Roessler ve Jin, 2003).

2.6.3. Elektrokoagülasyon

2.6.3.1. Elektrokoagülasyon prosesi genel esasları

Elektrokoagülasyon atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir (Matteson ve diğ., 1995). Daha sonra ABD'de 1909'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte elektrokoagülasyon ile içme sularının arıtımı ilk olarak 1946'da ABD'de uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidroliz ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulmuştur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olmaktadır. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbitide gideriminde yüksek kalitede arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu deşarj standartlarına getirilen sınırlamalardan dolayı elektrokoagülasyon yeniden gündeme gelmiştir. 1972'de elektrokoagülasyon ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada; elektrokoagülasyon çözülmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, elektrokoagülasyonda daha hızlı yoğun

bir floklaşma gözlenmiştir (Matteson ve diğ., 1995). 1980'de Rus bilim adamları, yağlı atıksuların farklı metotlar ile arıtımını incelemişler ve elektrokoagülasyon ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açısı getirmişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. Elektrokoagülasyon esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. Elektrokoagülasyonda bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilmektedir. Elektrokoagülasyonda demir elektrot kullanılması halinde alüminyum elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözülmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

Elektrokoagülasyon proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığın kırılmasında alternatif akımlı elektrokoagülasyon sistemi kullanılmıştır (EPA, 1993).

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 çözülmüş 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 toplanması

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 bağıl 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 giderininin daha düşük olmasına katkıda bulunmaktadır,

- Elektrokoagülasyon prosesi en küçük koloidal 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;

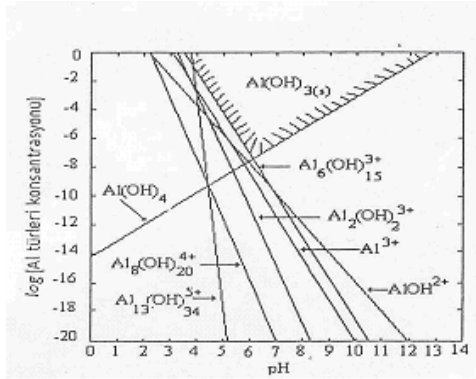
- Çözünen elektrotların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir,
- Bazı yerlerde elektrik enerjisi pahalı olabilir,
- Elektrokoagülasyon prosesi ile kirletici maddelerin kısmi oksidasyonu sağlanmaktadır.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir,
- Atıksu 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).

2.6.3.2. 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 2.20'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).

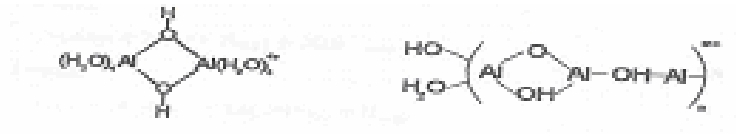


Şekil 2.12: Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi (Benefield ve diğ., 1982)

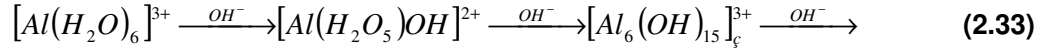
Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH'da katyonik tek molekülü Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ gibi türlerdir ve bunlar uygun pH değerlerinde önce $Al(OH)_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $Al_n(OH)_{3n}$ 'e polimerleşmektedirler (Mollah ve diğ., 2001).



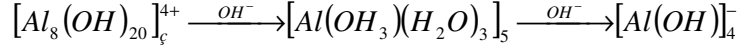
Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. pE – pH denge diyagramının incelenmesi uygun koşullar altında birçok yüklü multimerik hidroksi Al^{3+} türlerinin oluşabileceğini göstermektedir. Örneğin, dimerik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 2.21'de gösterilmektedir (Mollah ve diğ., 2001).



Şekil 2.13: Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Alüminyum Türleri (Mollah ve diğ., 2001)



Polimerizasyon



pH 4 - 7

alkali pH

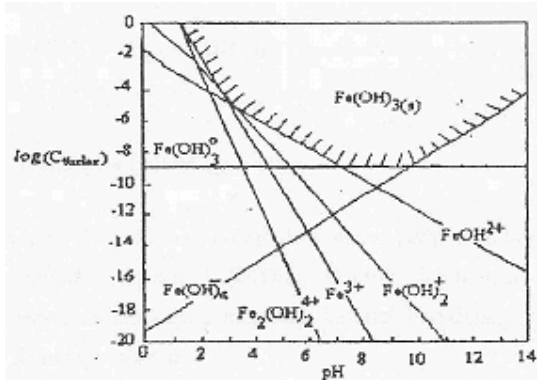
Monomerik alüminyum türleri: $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al(OH)_4]^-$

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

Monomerik hidroksitlerin oluşumu 10^{-4} sn., dimerik hidroksitlerin oluşumu 1 sn. 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).

2.6.3.3. Demir veya paslanmaz elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan çözünen demir elektrotların sulu ortamda oluşturacağı demir kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Fe^{3+} 'nin oluşturduğu hidroksi kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 2.22'de gösterilmektedir. Sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH'ına bağlı olarak komplekslerin oluşumuna yol açmaktadır (Benfield ve diğ., 1982).

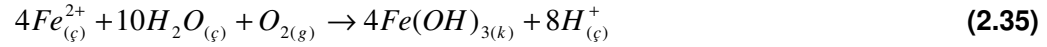


Şekil 2.14. Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi (Benfield ve diğ., 1982)

Demir anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH'da anyonik $Fe(OH)_4^-$ gibi türlerdir ve bunlar uygun pH değerlerinde önce $Fe(OH)_3$ 'e, sonuçta aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlara göre $Fe_n(OH)_{3n}$ 'e ($n = 2$ ya da 3) polimerleşmektedirler (Mollah ve diğ., 2001).

Mekanizma I:

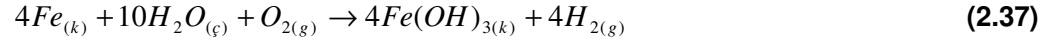
Anotta;



Katotta;



Toplam;



Mekanizma II:

Anotta;



Katotta;



Toplam;

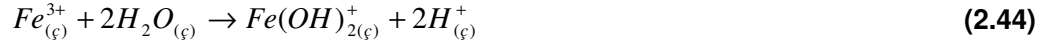


Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve ardından koagülasyon vasıtasıyla atıksuları kirleticilerden ayıran $Fe(OH)_{n(k)}$ akımda jelatinimsi bir süspansiyon oluşturmaktadır. Yüzey kompleksleşme modunda, kirletici $Fe(OH)_{n(k)}$ 'a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranmaktadır (Mollah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



Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının önhidrolyzisi 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, çözülmüş veya askıdaki maddeleri giderebilmektedir. Ancak Fe^{3+} iyonları hidrasyona uğrayabilmekte ve çözeltinin pH'ına bağlı olarak $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, ve $Fe(OH)_3$ türleri asidik koşullarda bulunabilmektedir. Reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir (Mollah ve diğ., 2001).



Ayrıca alkali koşullar altında $Fe(OH)_6^{3-}$ ve $Fe(OH)_4^-$ 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).

2.6.3.4. Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler

- **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)'dir. 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 çözeltilerdeki flok oluşumu artmakta ve renk gideriminde gelişme olmaktadır (Daneshvar ve diğ., 2004).

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

- **Akım verimi**

Akım verimi, gerçek elektrot tüketiminin teorik tüketime oranı olarak tanımlanmaktadır. Elektrotların kullanım süresini etkilemesi sebebiyle elektrokoagülasyon için önemli bir parametredir. Faraday kanununa göre teorik olarak devreden 1 F yük geçtiğinde bipolar elektrot kullanılan elektrokoagülasyon ünitesinde her anotta 9,0 g alüminyum çözünmektedir. Ancak gerçek elektrot tüketimi elektrokoagülasyon yan reaksiyonları nedeniyle bu teorik değerden atıksuyun özelliklerine ve işletme şartlarına bağlı olarak büyük ya da küçük olabilmektedir (Chen ve diğ., 2000).

Yüksek bir akım verimi sağlamak için akım yoğunluğu belirlenirken pH, sıcaklık, debi gibi işletme parametrelerinin göz önüne alınması gerekmektedir. Alüminyum elektrot için akım verimi %120 – 140 arasında değişirken demir elektrot için %100 civarındadır. Alüminyum elektrot için %100'ün üzerindeki akım verimi özellikle klorür iyonlarının mevcudiyetinde korozyon etkisine bağlanmaktadır. Akım verimi, akım yoğunluğuna ve anyonların türüne bağlıdır. Demir elektrotlarda %160'a kadar önemli ölçüde geliştirilebilen akım verimi, bu elektrotlara düşük frekansta ses uygulanmasıyla elde edilmektedir (Chen, 2004).

- pH

Genellikle ortamın pH'sı proses boyunca değişmektedir. Bu değişim elektrot materyalinin türüne ve başlangıç pH'ına bağlıdır. Alüminyum elektrot kullanıldığı zaman başlangıçta pH < 8 ise çıkış suyunda pH daha yüksek, 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), (Kobyta ve diğ., 2003).

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



Hidrojen oluşumunun yanı sıra anot yakınındaki Al(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, Al³⁺ iyonlarının diğer anyonlarla oluşturduğu çökeltiler, H⁺ açığa çıkan reaksiyonlarda dengenin sola kayması ve hidrojen kabarcıklanmasında CO₂ 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 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).

- **Elektrod materyali**

Uygun elektrod 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 çelik elektrod kullanılması durumunda kirletici maddelerin metal hidroksitlere adsorbsiyonuna ilaveten anotta kısmi direkt oksidasyon ve katotta indirgenme gerçekleşmektedir. Alüminyumun çözeltiliye tekli değerlik durumunda girmesi nedeniyle alüminyum elektrotlar indirgen aracı olarak davranamazlar. Demir elektrotlardan çözeltiliye demir (II) iyonları salındığı için indirgen aracı olarak davranabilmektedir. Çelik elektrotlar özellikle Ca^{2+} ve Mg^{2+} konsantrasyonlarının yüksek olması durumunda tercih edilmektedir (Chen ve diğ., 2000; Reife and Freeman, 1996).

- **Elektrolit türü ve 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 moleküllerinin 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 çözeltilisine 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; Ganeselle 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).

- **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 çözeltilerin sıcaklığı arttığı 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 değeri 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).

- **Elektrotlar arası mesafe**

Elektrotlar arası mesafe, elektrokoagülasyon üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte elektrotlar arası mesafe arttığı zaman proses verimi de az miktarda artmaktadır. Bu değişim muhtemelen elektrostatik etkilerin elektrotlar arası mesafeye bağlı 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).

- **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 koagülasyon başlamaktadır. Elektroliz süresinin artması durumunda iyon konsantrasyonunda ve iyonların hidroksit floklarında artış meydana gelmektedir (Daneshvar ve diğ., 2004).

2.5.3.5. Elektrokoagülasyon prosesi uygulama alanları

Elektrokoagülasyon prosesi; İçme suyu arıtımı, evsel atıksu arıtımı, nitrat, fenol, flor, arsenik, ağır metal, sülfat, tekstil boyarmaddeleri, polimerik atıklar, yağlı atıklar, protein ve gıda maddeleri, EDTA ve lignin gibi dayanıklı organik maddeler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmaktadır (Do ve Chen, 1994; Ibanez ve diğ., 1998; Chen ve diğ., 2000; Lawrence ve diğ., 2000; Panizza ve diğ., 2000; Xiong ve diğ., 2001; Koparal ve Öğütveren, 2002; Mollah ve diğ., 2004).

2.7. Tekstil Endüstrisi Atıksularına Elektrokimyasal Arıtma Uygulamaları

2.7.1. Elektrooksidasyon

Naumezyk ve diğ. (1994) tarafından yapılan çalışmada, yüksek Cl⁻ iyonu konsantrasyonuna sahip bir tekstil atıksuyunun Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotları kullanılarak direkt veya indirekt elektrooksidasyonu sonucunda organik türlerin oksidasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Başlangıçta 6330 mg/L klor konsantrasyonu ve 960 mg/L KOİ içeriğine sahip atıksu 60 dakikalık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar kullanılarak arıtılmış ve sırasıyla %92, %87,5 ve %85,2 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Yokovlev ve diğ. (1998) tarafından yapılan çalışmada, Congo Red, Acid Blue 2K ve Acid – Bright Orange boyarmaddelerini içeren boya çözeltilisinin elektrokimyasal arıtımda yükseltgenme ürünleri ve optimum giderim parametreleri tespit edilmiştir. Elektrooksidasyon sonucunda boya gideriminin % 60 – 70 arasında değiştiği ve arıtılmış suyun toksik özellik taşımadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Öğütveren ve Koparal (1992) tarafından yapılan çalışmada, iki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anodik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boyarmaddelerini içeren boya çözeltilerinde renk giderim verimi araştırılmıştır. Congo Red boyarmaddesi içeren boya çözeltilisinde 10, 20 ve 30 mg/L boya konsantrasyonları için renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla

% 92 (143 kWh/kg enerji tüketimi), % 93 (75 kWh/kg), % 94 (57 kWh/kg) olarak bulunurken Xiron Blau 2RHD boya çözültisi için 20, 30 ve 40 mg/L boyarmadde konsantrasyonları için sırasıyla renk giderimi ve enerji tüketimi % 96 (67 kWh/kg), % 97 (46 kWh/kg) ve % 97 (31 kWh/kg) olarak bulunmuştur.

Fernandes ve diğ. (2004), tarafından yapılan çalışmada, bir monoazo boyarmaddesi olan C. I. Asit Oranj 7 (AO7)'nin bor ile kaplanmış elmas anot kullanılan elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile ayrışması araştırılmıştır. KCl ve Na₂SO₄ yardımcı elektrolitleri kullanılan çalışmada elektrolit ve giriş boya konsantrasyonu ile akım yoğunluğu gibi değişkenlerin boyaların ayrışma oranlarına etkisi incelenmiştir. Bir yukarı akışlı çamur reaktörü çıkışından alınan örneklerdeki renk ve KOİ giderim oranlarının karşılaştırılması amacıyla absorpsiyon ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda; rengin neredeyse tamamen, KOİ'nin ise yüksek oranda giderilebildiği, KCl elektrolitinin kullanıldığı deneylerde Na₂SO₄ kullanılan deneylere oranla daha yüksek renk giderimi elde edildiği sonucuna varılmıştır. Na₂SO₄'ün boya banyolarında bulunması, elektrokimyasal prosesin uygulanması sırasında klorlu organik bileşiklerin meydana gelmemesi gibi bir avantaj oluşturmaktadır.

Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözültülerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl'den gelen Cl⁻ iyonları) anotta klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortamın pH'sına göre, pH 1,5 'de Cl₂, pH 4 – 7 arasında ise HOCl ve pH 10'da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir elektrooksidasyon prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözültide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir. Boyarmaddeler için elektrooksidasyon prosesi incelendiğinde anotta boyarmaddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo türlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan türlerin analizi tatmin edici olmadığı için yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmektedir (Öğütveren ve Koparal, 1992).

Awad ve Galwa (2005), tarafından yapılan çalışmada, Asit Blue ve Bazik Brown boyalarının Pb/PbO₂ anotta elektrokatalitik parçalanması üzerine farklı elektrolit türlerinin etkileri araştırılmıştır. En yüksek elektrokatalitik aktivite boyaların; klorit oksidasyonundan elektrolitik olarak üretilen hipoklorit iyonları vasıtasıyla indirekt

oksidasyon ve anot yüzeyine adsorplanan OH• radikali ile reaksiyonu vasıtasıyla direkt oksidasyon ile bozunduğu NaCl (2 g/L) ile elde edilmiştir. Elektrokimyasal parçalanmanın hipoklorit iyonu yokluğunda sadece direkt oksidasyon ile gerçekleştiği NaOH varlığında elektrokatalitik aktivite NaCl kadar yüksek bulunmamıştır. Hipoklorit iyonu eksikliği, elektrot yüzeyinde yapışkan film oluşumu ya da bu elektrolitte oksitlenemeyen stabil ara ürünlerin oluşumu nedeniyle elektrot bozunma ihtimali yüzünden H₂SO₄ elektroliti ile elektrot zayıf elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Bu boyaların tam olarak parçalanmasının elektrolit türüne ve konsantrasyonuna bağlı olduğu sonucu elde edilmiştir.

Shen ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada Asit Red 14 boyarmaddesinden kaynaklanan rengin bir elektrokimyasal prosesle giderilmesinde giderim performansını geliştirebilmek amacıyla elektrolit konsantrasyonu, karıştırma, sıcaklık, voltaj gibi farklı işletme koşullarının etkileri incelenmiştir. Ayrıca renk giderimini kolaylaştırmak için nanofaz TiO₂ katalizörü ve Co-Bi-PbO₂/Ti anot kullanılmıştır. Nanofaz TiO₂ katalizörü veya Co-Bi-PbO₂/Ti anot kullanımı ile % 15 daha fazla renk giderimi sağlanırken birlikte kullanımları sonucu elektrik akımını artırmadan % 22 daha fazla renk giderimi sağlanmıştır. Sıcaklığın artırılması renk gideriminin orantılı artışına yol açmıştır. Voltaj için düşük seviyelerde voltajdaki artış renk giderimini oldukça geliştirirken voltajın 3V'a ulaşmasından sonra gelişim etkisinin hızla azalmakta olduğu belirlenmiştir. Elektrolit konsantrasyonu ve havalandırmanın renk giderimine etkisi voltaja benzer şekilde olduğu saptanmıştır. Bu nedenle organik kirleticilerin yüksek tuz konsantrasyonu, yüksek voltaj ve yüksek elektrik akımı kullanılarak giderilmesi önerilmiştir. Ancak bu durumda elektroliz süresince sağlanan enerji verimi düşmüştür. Renk giderimi üzerine elektrolit konsantrasyonunun ve voltajın etkisini değerlendirmek üzere non-lineer bir model geliştirilmiştir. Bu modelden elde edilen sonuçlara göre elektroliz ile boyarmadde parçalanmasında yüksek renk giderimi elde etmek ve çok fazla enerji tüketimini önlemek için 3,0 V ve 0,01 M Na₂SO₄ konsantrasyonunda yürütülmesi önerilmektedir.

Kulandainathan ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada dispers haldeki vat boyarmaddelerinin indirgen reaktif olarak demir – trietanolamin kompleksi kullanılan indirekt elektroliz ile elektrokimyasal olarak indirgenmesi araştırılmıştır. Elektrokimyasal olarak indirgenen vat boyarmaddesi laboratuvar ölçekli boyama deneylerinde test edilmiş ve farklı indirgeme şartlarının sonuçları değerlendirilmiştir. Kompleks sistemin konsantrasyonunun renk derinliğine, tonuna ve hızına etkisi incelenmiş indirgen reaktif olarak sodyum dihitonit kullanılan standart boyama

işleminin örnekleri ile kıyaslanmıştır. Seçilen vat boyarmaddesi ile optimize edilmiş koşullarda pamuk elyafın elektrokimyasal olarak boyanmasının mümkün olduğu ancak boyama derinliğinin klasik yöntemle göre daha olduğu belirlenmiştir. Mediaör sistemin rejenerasyonunun mümkün olduğu belirlenmiştir. Boya alımını geliştirmek ve elektrokimyasal boyama sisteminin ekonomik, çevresel yararlarını saptamak amacıyla yeni çalışmalar yapılması önerilmiştir.

Rajkumar ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada Reaktif Blue 19 (RB-19) boyarmaddesinin titanyum bazlı DSA anot kullanımı ile elektrokimyasal olarak bozunması üzerine pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu ve akım yoğunluğu gibi işletme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. RB-19 boyarmaddesinin gideriminin elektrolitik olarak üretilen klor ve hipoklorit ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Farklı boyarmadde konsantrasyonlarında kısa elektroliz sürelerinde tam renk giderimi elde edilmiş ancak 400 mg/L RB-19 ve 1.5 mg/L NaCl konsantrasyonu için % 55.8 KOİ giderimi ve % 15.6 TOK giderimi elde edilmiştir. Asidik şartların (pH 4-5), düşük sıcaklığın, yüksek klor konsantrasyonunun, artan akım yoğunluğunun, başlangıç boya konsantrasyonunun azalmasının renk giderim verimini artırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Elektrokimyasal bozunma sırasında oluşan ara ürünler gaz kromatografi ve kütle spektrofotometresi (GC/MS) ile belirlenmiştir. Elektroliz sırasında oluşan klorlanmış organik bileşik saptanmamıştır. Belirlenen başlıca bileşikler benzen, 2-hidroksi, 4,4-naftakinon (C.I. doğal Orange), 1- aminoantrakinon (C.I. Diazo Fast Red AL), benzilalkol, benzaldahit, benzoik asit, fitalit, fitaldehid ve 1,3-indanondur. Pratik uygulamalar için, bozunma çalışmaları, diğer boyarmaddelerin klorlanmış ara ürünler oluşturup oluşturmadığının araştırılması önerilmiştir.

Pelegri ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada elektrokimyasal olarak desteklenen fotokatalitik proses ile C.I. Reaktif Blue 19 boyarmaddesinin Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ elektrot kullanımı ile ayrışması araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bu iki prosesin kombinasyonu 120 dakikalık reaksiyon sonucunda % 95'den fazla renk giderimi ve % 52 TOK giderimi sağlanmıştır. Fotokimyasal proses veriminin eş zamanlı bir elektrokimyasal proses uygulamasıyla geliştirilebileceği ve Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ elektrodunun elektrokimyasal olarak desteklenen fotokimyasal proseste kullanılmasının ayrışmaya dayanıklı reaktif boya içeren atıksuların arıtımı için iyi bir alternatif olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır.

Socha ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada birçok boyanın üretiminde kullanılan H-asidin sentezi sırasında üretilen 1-aminonaftalen -3,6 disülfonik asidin (ANDS) elektrooksidasyonla ve elektrooksidasyon/ fotokimyasal oksidasyon kombinasyonu ile arıtılmasını incelemiştir. Yapılan deneysel çalışmalar

sonucunda elektrooksidasyon prosesi ile TOK ve KOİ'de sırasıyla % 18 ve % 36 azalma sağlandığı elektrooksidasyon/ fotokimyasal oksidasyon kombinasyonu ile TOK ve KOİ'de % 40 ve % 58 azalma sağlandığı tespit edilmiştir. Ayrıca dispers TiO_2 'nin fotokimyasal reaksiyonda katalizör olarak uygulanması ile % 44 TOK giderimi ve % 62 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Cameselle ve diğ. (2005), tarafından yapılan çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan indigo boyalardan kaynaklanan rengin bir elektrokimyasal prosesle giderilmesinde elektrolit çeşit ve konsantrasyonu, boya konsantrasyonu ve enerji tüketimi gibi farklı işletme koşullarının etkisi incelenmiştir. Eklenen elektrolitlerin, özellikle halojen içeren tuzların, prosesin verimini artırdığı görülmüştür. Deneysel çalışmalarda, grafit elektrot kullanılan bölünmemiş bir elektrokimyasal pil üzerinde yoğunlaştırılmış ve bu sistemin, renk giderimi için oldukça uygun olduğu gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda halojenli tuzlar içerisinde en iyi sonuçlar sodyum klorürle elde edilmiş ve yüksek giderme verimi elde edebilmek için NaCl konsantrasyonunun ve belirli boya konsantrasyonu için gerekli arıtma zamanının, en önemli değişkenler olduğu görülmüştür. Optimize edilmiş koşullarda çalışmanın ölçeği 201 pile büyütülebilmüş ve elektrokimyasal arıtmanın işletme problemi yaratmadan yüksek verimle renk giderme prosesi için uygulanabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sanroman ve diğ. (2005), tarafından yapılan çalışmada indigo boya içeren tekstil atıksularında elektrokimyasal arıtım uygulayarak, bu teknolojinin boya içeren atıksularda, renk giderimi açısından çok büyük bir potansiyel olduğu çalışmalarında gösterilmiştir. Ayrıca NaCl ilavesinin oksidasyon reaksiyonlarını artırdığı ve sonuç olarak da reaksiyon süresini kısalttığı gözlemlenmiştir.

Roessler ve Jin (2003), tarafından yapılan çalışmada, suda çözünmeyen vat boyaların çözünür hale getirilmesi amacıyla kullanılan indirgeme proseslerinin, çevresel etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan yöntem, vat boyaların $Na_2S_2O_4$ ile indirgenmesidir. Ancak bu proseste arıtma giderlerini artıran, sodyum sülfat ve sülfid yan ürünleri önemli miktarlarda üretilmektedir. Bu nedenle çevresel açıdan istenmeyen $Na_2S_2O_4$ yerine, indirekt elektrokimyasal indirgeme, indigo radikali vasıtasıyla direkt elektrokimyasal indirgeme ve elektrokatalitik hidrojenasyon gibi ekolojik yöntemler denenmektedir. Bu yöntemler kirlilik yükünü ve kimyasal madde tüketimini azaltmaları nedeniyle önemli çevresel yararlar sunmaktadırlar. Ancak bu yöntemlerin çoğunun hala geliştirme aşamasında olduğu unutulmamalıdır.

2.7.2. Elektrokoagülasyon

Scott (1995) tarafından yapılan çalışmada, anot olarak çözünen metal elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon işleminde, anot tüketiminin $5 - 200 \text{ g/m}^3$, $0,1 \text{ g/dm}^3$ konsantrasyondaki azo boyarmaddenin tamamen giderimi için $30 - 100 \text{ kWh/kg}$ elektrik sarfiyatı olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca çözünen metal anotların uygulandığı elektrokoagülasyon prosesinde oluşan metal hidroksitlerin boyarmaddeleri adsorbladığı ileri sürülmüştür.

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.

Lin ve Peng (1994) yaptıkları çalışmada boyama ve apre işlemi atıksularının demir elektrotlar ile elektrokoagülasyonu üzerine atıksu iletkenliği, pH, enerji tüketimi ve polielektrolit miktarının etkilerini araştırmışlardır. Boyama ve apre atıksularının çoğunda iletkenlik, optimum işletme aralığında olması nedeniyle iletkenliğin ayarlanmasına gerek olmadığı, atıksuyun pH'ı $5 - 10$ arasında olduğu zaman arıtma verimini etkilemediği gözlenirken; 40 mg/L 'lik polialüminyum klorür (PAC) konsantrasyonunun arıtma verimini önemli derecede artırdığı ve enerji tüketimini %30 azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca $92,5 \text{ A/m}^2$ 'lik akım yoğunluğunda %51 civarında KOİ giderimi elde etmişlerdir.

Öğütveren ve diğ. (1992) tarafından yapılan çalışmada Acılan Blau tekstil boyarmaddesinin bipolar çelik Raching halkaları ve çözünen demir elektrotlar kullanılarak arıtılması araştırılmıştır. En iyi giderme verimi pH 8.01 'de % $85 - 95$ elde edilmiştir. NaCl ilavesinin giderme verimini % 90 'ın üzerine çıkardığı tespit edilmiştir. % 95 'lik boya giderimi 1.30 V için, 6.95 kWh/m^3 enerji tüketimi hesaplanmıştır. 5 dakikalık elektrokoagülasyon süresinde % 98 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Romanov ve diğ. (2000) yaptıkları çalışmada, Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularını elektrofotasyon ve elektrokoagülasyon işlemini aynı reaktörde gerçekleştirerek arıtılabilirliğini incelemişlerdir. 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında % 93 'lük bir renk giderme verimi

elde etmişler ve tekstil atıksuyu için elektroflotasyonda 15 mA/cm² akım yoğunluğunda %85'lik renk giderimi elde edilirken elektrokoagülasyonda ise 10 mA/cm² akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında % 94'lük bir giderme verimi elde edilmiştir.

Alinsafi ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, ve başlangıç pH'ının reaktif boya içeren tekstil atıksuyunun arıtımı üzerine etkisi incelenmiştir. Optimum elektroliz süresi (105 dak) ve akım yoğunluğunda (12 mA/cm²) % 90 – 95 renk giderimi ve % 30 – 36 KOİ giderimi elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinin reaktif boya içeren tekstil atıksularında yüksek pH'ta renk ve toplam organik karbon gideriminde oldukça etkin bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca proses verimi akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinden oldukça etkilendiği gözlemlenmiştir.

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 elektrooksidasyonda 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.

Daneshvar ve diğ. (2004), tarafından yapılan çalışmada azo boyası içeren bir çözeltinin elektrokoagülasyon yöntemiyle renk giderimi etkinliğinde farklı elektrod bağlantılarının etkileri incelenmiştir. Birkaç elektrodlu 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.

Xiong ve diğ. (2001) tarafından yapılan çalışmada elektroliz süresi, iletkenlik, hava akış hızı ve voltajın Orange II (Acid Orange 7) boyarmaddesini içeren tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtılması üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum koşullarda %99 KOİ giderimi ve % 87 renk giderimi elde edilmiştir.

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.

Danesvar ve diğ. (2003), tarafından Orange II boyası içeren atıksuda elektrokoagülasyon yöntemi ile renk giderimi üzerine yapılan çalışmada; başlangıç pH'sı, boya konsantrasyonu, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektrot mesafesi ve çözelti sıcaklığı gibi değişkenlerin renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda çözünen demir elektrot kullanılması ve boya konsantrasyonu 200 ppm'den düşük olması durumunda % 98'den fazla renk giderim verimi ve % 84'den yüksek KOİ giderimine ulaşılmıştır. Çözünen demir elektrot kullanılması ve boya konsantrasyonunun yaklaşık 50 ppm olması durumunda diğer değişkenlerin optimum değerleri; akım yoğunluğu 34,62 A/m², karıştırma hızı 100 rpm, çözelti konsantrasyonu 50 – 200 ppm, elektrot mesafesi 2 cm, elektrot alanı 0,0106 cm² olarak bulunmuştur. Elektrokoagülasyon prosesi ile Asit Orange II gideriminin

oldukça etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca bu çalışmada Asit Orange II'nin giderimi için önerilen diğer bir mekanizma da boyarmaddenin sülfanilic aside ve 1-amino 2- naftole indirgenmesidir.

Bayramoğlu ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının çözünen demir ve alüminyum elektrot kullanılan elektrokoagülasyon ile arıtılması için basitleştirilmiş bir maliyet analizi yapılmış ve akım yoğunluğu, işletme süresi, atıksu pH ve iletkenliği gibi çeşitli parametrelerin işletme maliyeti üzerine etkisi araştırılmıştır. Asidik ortamda alüminyum elektrotun KOİ ve renk giderim verimi demir elektrottan daha yüksek bulunurken zayıf alkali ve nötral ortamda demir elektrot daha verimli bulunmuştur. İletkenliğin yüksek olması yüksek proses performansı ve düşük işletme giderleri açısından tercih edilmiştir. Demir elektrot alüminyum elektroda göre daha düşük akım yoğunluğunda aynı bulanıklık ve KOİ giderim verimini sağlamıştır. İşletme süresi ve akım yoğunluğu proses performansı ve işletme giderleri üzerine benzer etki göstermiştir. Demir elektrot ile daha düşük enerji tüketimi gözlenmesine karşın elektrot tüketimi açısından alüminyum elektrot ile daha düşük değerler gözlemlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda demir elektrot kullanılması durumunda kg KOİ giderimi için 0.1 \$ işletme gideri alüminyum elektrot kullanılması durumunda 0.3 \$ işletme maliyeti gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca elektrokoagülasyon prosesinin elektroliz ünitesinden başka ekipmanlar da gerektirdiğinin unutulmaması gerektiği ve tüm prosesin teknik ve ekonomik analizi için elektrot materyalinin daha ayrıntılı karşılaştırılması amacıyla detaylı analizler yapılması önerilmektedir.

Gürses ve diğ. (2002), tarafından tekstil boyları içeren atıksuda elektrokoagülasyon yöntemi ile renk giderimi üzerine yapılan çalışmada; akım yoğunluğu, pil voltajı, karıştırma hızı ve elektroliz süresi gibi değişkenlerin renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca MINITAB yazılımını kullanılarak istatistiksel hesaplamalar yapılmış ve elektrod tipi ve boya tipinin, renk giderme süreci üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla da, renk giderme verimi yüksek olan veriler için deneylerini tekrarlamışlardır. Pil voltajı, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi arttırıldığında, renk giderme veriminin de arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmada ayrıca akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve boya tipinin, elektrokoagülasyon süreci üzerindeki etkisi ise, anot – katot mesafesine ve elektroliz süresine bağlılığı ile açıklanmıştır. Burada boyların adsorplanma özelliklerinin farklı olmasının da önem kazandığı görülmüştür. Regresyon analizi sonucunda renk giderme yüzdesi ile değişkenlerin etkisi arasındaki ilişkiyi gösteren bir matematiksel eşitlik bulunmuştur. Yüksek R²

değeri için (yaklaşık %98,2), bu matematiksel model, gözlenen ve tahmin edilen değerler arasında yüksek bir korelasyonun varlığını göstermiştir.

Ciardelli ve Ranieri (2001) tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının ozonlama ve elektrokoagülasyon ile arıtılması araştırılmıştır. Ozonlama ile % 95 – 99 renk ve % 60 KOİ giderimi elde edilirken elektrokoagülasyon ile % 80 – 100 renk ve % 70 – 80 giderim değerlerine 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. Renk giderim verimleri ve 1. dereceden kinetiğe uyan hız sabitleri, k, hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda sürekli elektrokoagülasyonda renk giderim verimlerinin ve hız sabitlerinin, akım yoğunluğu, elektrot sayısı, elektrolit konsantrasyonu ile orantılı olduğu ancak elektrotlar arası mesafe, boya konsantrasyonu ve akım hızı ile orantılı olmadığı görülmüştür. Alüminyum elektrotların boya gideriminde demir ve paslanmaz çelik elektrotlara göre daha etkili olduğu ve başlangıç pH'ının 4 – 10 aralığında olduğu sürece renk giderimini önemli derecede etkilemediği gözlemlenmiştir. Ayrıca enerji tüketiminin akım yoğunluğu ve elektrot mesafesi ile orantılı olarak arttığı ancak boya konsantrasyonu, akım hızı ve çözelti pH'ından bağımsız olduğu gösterilmiştir. Dispers boyalardan kaynaklanan rengin gideriminde reaktif boyalara göre daha yüksek verim elde edilirken KOİ gideriminde tersi bir durum gözlemlenmiştir. Elektrokoagülasyon ile boya gideriminin akım yoğunluğu, elektrot çiftlerinin sayısı, anot materyali, elektrolit konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe, boya konsantrasyonu, çözelti pH'ı ve akım hızından etkilendiği 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.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Sentetik Asit Boya Banyosu Atıksuyu

Asit boya banyosunu hazırlamak amacıyla kullanılan asit boyarmaddeler ve yardımcı kimyasallar Pisa Tekstil boyahanesinden sağlanmıştır. Boya banyosu gerçek asit boyama banyosunun özelliklerini yansıtabilmek amacıyla naylon (polyamid) boyama işleminde kullanılan şekilde hazırlanmıştır. Pratikte asit boyarmaddelerin % 10 – 20 arasında değişen kısmının elyaf üzerine fikse olamadığı belirtilmektedir (Easton, 1995). Ancak bu çalışmada, sentetik boya banyosu içerisindeki tüm boyarmaddelerin fikse olmadığı başka bir deyişle en kötü koşullar kabul edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan boya banyosu üç farklı asit boyar maddeden (Telon Gelb A3R, Telon Blau AFN, Telon Rot F2BL) ve iki yardımcı kimyasal maddeden (Ruco Asit GBK, Laugal TP) oluşmaktadır. Yardımcı kimyasal maddeler; boya banyosunun pH değerini belli bir bölgede sabit tutabilmek amacıyla kullanılan asit donör ve boyarmaddelerin elyaf üzerine ani çekimini önlemek amacıyla kullanılan egalize maddedir. Boya banyosunun hazırlanmasında kullanılan yardımcı kimyasal maddeler boya banyosunun KOİ konsantrasyonunun % 95'ini oluşturmaktadır. Boya banyosunun bileşimi ve özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir. Sentetik asit Boya banyosu, aşağıdaki tabloda verilmekte olan konsantrasyonlara göre boyarmadde ve yardımcı kimyasal maddelerin pH'sı 3.5'e ayarlı distile suda çözülmesiyle hazırlanmıştır.

Sentetik asit boya banyosunun standart ISO 8192 deneyi ile 30 dakika sonunda akut toksisitesi, EC50 @30 dak = 553 mgKOİ/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen değer doğrultusunda; sentetik asit boya banyosu 4 kat seyreltilerek kanala deşarj edilmesi durumunda dahi aktif çamur için inhibisyon etkisi gösterecektir.

3.2. Deneysel Çalışma Düzenekleri

3.2.1. Koagülasyon – Flokülasyon Deney Düzeneği

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

Tablo 3.1. Asit Boya Banyosu Bileşimi

Boyarmadde		Kimyasal Yapı	Konsantrasyon (mg/L)
C.I. Numarası	Ticari İsim		
*	Telon Yellow A3R01	Azo	30
Acid Blue264	Telon Blau AFN	Antrakinon	30
Acid Red 336	Telon Red A2FR	Azo	30
Yardımcı Kimyasal		Kimyasal Yapı	Konsantrasyon (mg/L)
Ruco Asit GBK (Asit Donör)		Asit Ester	500
Laugal TP (Egaliz Madde)		Noniyonik + kationik yüzey aktif madde karışımı	1500
$KOI_0 = 2700 \pm 30 \text{ mg/L}$			
$pH_0 = 3.5 \pm 0.2$			

* renk indeks numarası bilinmemektedir ($BOI_5 / KOI = 0.1$)

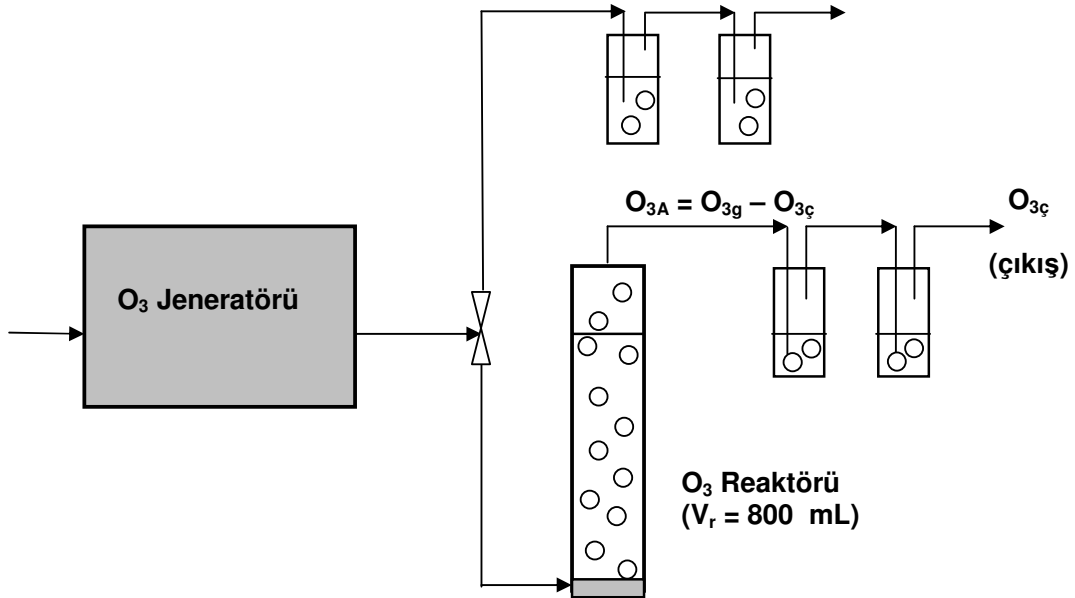
3.2.2. Ozonlama Deney Düzeneği

Ozonlama deneyinde PCI marka, GL-1 model, maksimum ozon üretim kapasitesi 20 g/saat olan pilot ölçekli bir ozon jeneratörü kullanılmıştır. Ozon jeneratöründe besleme gazı olarak nemi ve partiküler maddeleri alınmış hava kullanılmaktadır. Ozonlama deneyi 80 cm yüksekliğinde ve tabanında numune çıkış musluğu bulunan bor-silikat camdan bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında 1.3 L/dak'lık ozon+hava debisi, 5 cm çapındaki sinterlenmiş cam difüzörünün yardımı ile reaktör tabanına iletilmektedir. Tüm bağlantılar ozona dayanıklı teflon borular kullanılarak ve sızdırmazlıkları kontrol edilerek yapılmıştır. Ozon jeneratörüne bağlı gaz besleme hattı bir vana yardımı ile ikiye ayrılmıştır.

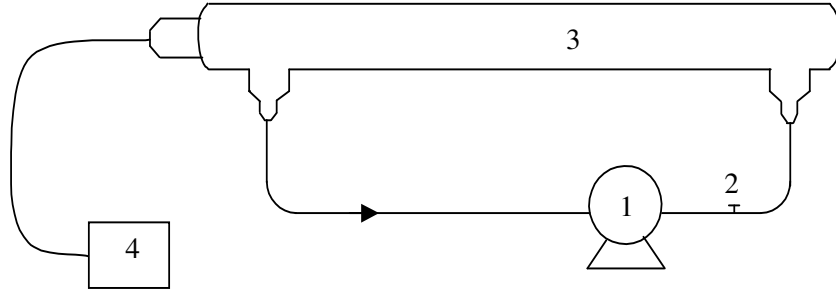
Bir hat ozon besleme debisinin ölçülmesi ve deneysel çalışmaların öncesinde ayarlanabilmesi amacı ile birbirine seri bağlı ve içlerinde ağırlıkça % 2'lik potasyum iyodür çözeltisi bulunan iki adet 250 mL hacminde gaz yıkama şişesine, diğer hat ise reaktörün terk eden (çıkış) ozon gaz miktarının ölçülmesi amacı ile içlerinde ağırlıkça % 10'luk potasyum iyodür çözeltisi bulunan iki adet 250 mL hacminde gaz yıkama şişesine bağlanmıştır. Deneyde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.1'de sunulmuştur.

3.2.3. H₂O₂/UV-C Deney Düzeneği

H₂O₂/UV-C deneyi 1900 mL kapasiteli silindirik, paslanmaz çelik bir reaktörde (uzunluk = 95 cm; genişlik = 6 cm) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Reaktör boyunca, bir kuartz cam kılıfın içerisine yer alan ve 40 W gücünde olan alçak basınç civa buharı ışık kaynağı (% 85 oranında 253.7 nm dalga boyunda ışık emisyonu olan bir sterilizasyon lambası) yerleştirilmiştir. Lambanın ışık akısı ve etkin mesafesi hidrojen peroksit aktinometrisine göre sırası ile $I_0 = 1.6025 \cdot 10^{-5}$ Einstein/(L·s) ve $d = 4.31$ cm olarak tayin edilmiştir (Nicole ve diğ., 1990). Kesikli olarak çalıştırılan sistemde tam karışım debisi 80 cm³/dak.'ya ayarlı bir peristaltik pompa yardımıyla sağlanmıştır. H₂O₂/UV-C deney düzeneği Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Kullanılan Ozonlama Düzeneğinin Şematik Gösterimi



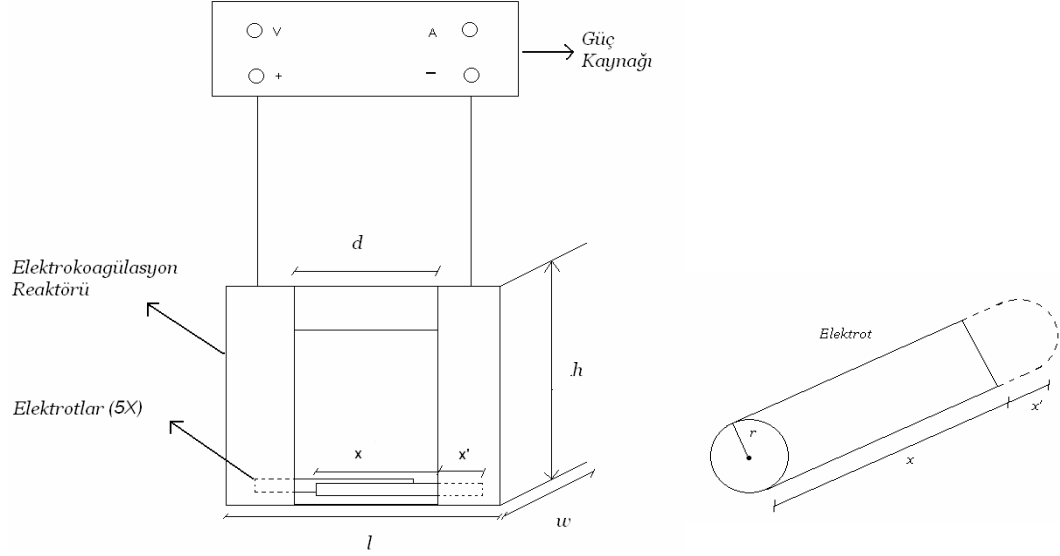
Şekil 3.2: Çalışmada kullanılan fotoreaktör düzeneğinin şematiği. 1. Peristaltik pompa; 2. Numune alma musluğu; 3. Paslanmaz çelik UV-C ünitesi; 4. Starter

3.2.4. Fenton Deney Düzeneği

Fenton deneylerinde gerekli H_2O_2 konsantrasyonları 11.42 M (ağırlıkça % 35'lik) stok H_2O_2 çözeltisinden ve Fe^{2+} konsantrasyonu ise günlük olarak hazırlanan 0.36 M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ağırlıkça %10'luk) stok çözeltisinden temin edilmiştir. Optimum H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, 6 adet karıştırıcı (9 hız kademeli; 10 -200 rpm) Velp Scientifica FC6S jar tester, reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi (k_{KOI} ve k_b) ve sıcaklığın Fenton prosesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde Yellowline MST Basic, IKA-WERKE manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2.5. Elektrokoagülasyon Deney Düzeneği

Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil 3.3'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital bir (Maksimel Professional Systems UPS 023) sırasıyla 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 olan cam ve plexiglastan yapılmış bir reaktör kullanılmıştır. Reaktörde 6 adet paralel bağlı bipolar elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar 3 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup tamamen çözeltiliye 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.



Şekil 3.3: Elektrokoagülasyon Düzeneği (Reaktör: $h = 28.3$ cm; $w = 12.5$ cm; $d = 12.5$ cm; $l = 34.3$ cm; Elektrotlar: $x = 11.9$ cm; $x' = 2.10$ cm; $r = 0.51$ cm).

3.3. Deneysel Prosedürler

3.3.1. Koagülasyon – Flokülasyon Deneyleri

Koagülasyon – flokülasyon deneyleri efektif hacmi 1 litre olan beherde 500 ml hacminde numuneler konularak jar tester cihazında gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon – flokülasyon deneyleri $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ (alum), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (koperas) koagülanlarının farklı dozlarda (250 – 2000 mg/L) kullanımı ile polielektrolit ilavesiz; alum, koperas ile polielektrolit ilaveli (10 mg/L katyonik PE) olarak yürütülmüştür. Koagülanın hidroksit formunda çökmesini sağlamak amacıyla kullanılan koagülana bağlı olarak uygun pH aralığına (alum için pH 6.5 – 7.0, demir (III) klorür için pH 7.5 – 8.0, koperas için pH 8.5 – 9.0) getirilen numuneler jar tester cihazında 120 dev/dak.'da 10 dak. hızlı ardından 30 dev/dak.'da 30 dak. yavaş karıştırılmış ve 24 saat süre ile çöktürülerek daha sonraki analizler için gerekli olan berrak üst faz elde edilmiştir. Üst fazdan alınan duru numuneye pH, KOİ ve renk ölçümleri yapılmıştır. Koagülasyon – flokülasyon deneyleri sonunda oluşan çamur miktarı ise yavaş karıştırmanın sonunda alınan numuneye uygulanan AKM ölçümü ile belirlenmiştir.

3.3.2. Ozonlama Deneyi

Ozonlama deneyi, daha önce benzer atıksularda yapılmış deneysel çalışmalar göz önüne alınarak 3000 mg/saat ozon dozu (spesifik ozon dozu = 1.3 mg O₃/mg KOİ₀) ile 800 ml numune hacminde ve asit boya banyosunun orijinal pH'sında (pH= 3.4) yürütülmüş olup boya banyosunun köpürme özelliği nedeniyle konsantre silikon bazlı köpük kırıcı ilave edilmiştir. Deney 60 dakika sürdürülmüş olup 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60. dakikada alınan numuneler 0,45 µm membran filtreden süzülerek renk, KOİ ve pH ölçümleri yapılmıştır.

3.3.3. H₂O₂/UV-C Deneyi

H₂O₂/UV-C ileri oksidasyon deneyi asit boya banyosunun orijinal pH'sında ve daha önce yapılan çalışmalar temel alınarak seçilen 125 mM H₂O₂ konsantrasyonunda 1900 ml numune hacminde 120 dak. süre ile yürütülmüştür. Deney sırasında 10 dak. aralıkla alınan numunelerde H₂O₂ kalıp kalmadığı H₂O₂ (Merck) kağıt stripleri ile kontrol edilmiştir. Eğer numunelerde H₂O₂ konsantrasyonu 10 mg/L'den yüksek ise H₂O₂'in KOİ ve spektrofotometrik ölçümlere pozitif girişim yapması nedeniyle *Micrococcus Lysodeikticus*'dan elde edilen ve aktivitesi 174380 AU/mL (pH=7'de 20°C'de 1 AU 1 µmol H₂O₂ bozar) olan Fluka marka katalaz enzimi yardımıyla bozundurulmuştur. Ardından KOİ ve renk ölçümleri yapılmış ve H₂O₂/UV-C reaksiyon hız sabitleri (k_{KOI} ve k_b) ile sarf edilen elektrik enerjisi hesaplanmıştır.

3.3.4. Fenton Deneyleri

Fenton deneylerinde gerekli H₂O₂ konsantrasyonları 11.42 M (ağırlıkça %35'lik) stok H₂O₂ çözeltisinden ve Fe²⁺ konsantrasyonu ise günlük olarak hazırlanan 0.36 M FeSO₄7H₂O (ağırlıkça %10'luk) stok çözeltisinden temin edilmiştir. Optimum H₂O₂ ve Fe²⁺ konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılan deneyler, pH 3.4'de, efektif hacmi 1 litre olan beherlerde 500 ml numune hacminde jar testerda 120 dev/dak.'da 40 dak. karıştırılarak oda sıcaklığında yürütülmüştür. Bu amaçla yapılan deneylerde, Fe²⁺ konsantrasyon aralığı 0.5 – 10 mM ve H₂O₂ konsantrasyon aralığı 10 - 60 mM olarak seçilmiştir. Reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi (k_{KOI} ve k_b) ve sıcaklığın Fenton prosesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yapılan deneyler seçilen optimum Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarında efektif hacmi 2 litre olan beherlerde 1750 ml numune hacminde, oda sıcaklığında ve 50 °C'de yürütülmüştür. Bu deneylerde, numuneler 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca manyetik karıştırıcıda 300 dev/dak. hızda karıştırılmıştır. Deney sonunda çözelti pH'sı 6 N NaOH kullanılarak demir çöktürmesi (Fe(OH)₃) için uygun pH aralığına (pH 7 – 7.5) getirilmiştir. 24 saatlik çöktürme sonucunda üst fazdan alınan numunelerde H₂O₂

kalıp kalmadığı H_2O_2 kağıt stripleri ile kontrol edilmiştir. Eğer numunelerde H_2O_2 konsantrasyonu 10 mg/l'den yüksek ise H_2O_2 'in KOİ'ye pozitif girişim yapmasını önlemek için günlük hazırlanan katalaz çözeltisinden uygun miktarda ilave edilmiştir. Çöktürme sonucunda üst fazdan alınan numunelere KOİ ve renk analizleri yapılmıştır. Optimum Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde çamur miktarı hızlı karıştırmanın sonunda alınan numunelere uygulanan AKM ölçümü ile belirlenmiştir.

3.3.5. Elektrokoagülasyon Deneyleri

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

- 750 – 3000 mg/L aralığında değişen elektrolit (NaCl) konsantrasyonlarında (sabit akım ve başlangıç pH'sında)
- 2 – 20 A arasında değişen akım değerlerinde (sabit elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç pH'sında)
- pH 3.5 – 11.5 aralığında (sabit akım ve elektrolit konsantrasyonunda)

deneyler yürütülmüştür. Alüminyum elektrotlar ile yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri ise,

- 750 – 3000 mg/L aralığında değişen elektrolit konsantrasyonlarında (sabit akım ve başlangıç pH'sında)
- 2.5 – 12.5 A arasında değişen akım değerlerinde (sabit elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç pH'sında)
- pH 3.5 – 9.5 aralığında (sabit akım ve elektrolit konsantrasyonunda)

koşullarında yürütülmüştür.

Elektrokoagülasyon deneylerinde 1500 mL numune kullanılmıştır. EK reaktörüne pH ayarlaması yapılmış ve belirli miktarda elektrolit konsantrasyonuna sahip numunenin konulmasından sonra güç kaynağı üzerinde istenilen akım ve voltaj ayarlaması yapılarak deneyler 30 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 H_2SO_4 ve NaOH kullanılarak getirilmiştir. Bu işlemin ardından çöktürme işlemi (24 saat) gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 0,45 μ m membran filtreden süzülen numunelere renk ve KOİ ölçümleri yapılmıştır. Elektrokoagülasyon işlemi 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 – 5 dakika arasında bekletilmiştir.

3.3.6. Biyolojik Arıtılabilirlik Deneyleri

Arıtılmamış, paslanmaz çelik ve alüminyum elektrotları kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon (paslanmaz çelik elektrot için deneysel koşullar: ilk pH= 7.5; uygulanan akım= 10 A; NaCl konsantrasyonu= 3000 mg/L; alüminyum elektrot için deneysel koşullar: ilk pH= 3.5; uygulanan akım= 10 A; NaCl konsantrasyonu= 1000 mg/L) prosesi ile ön arıtılmış sentetik asit boya banyoların biyolojik arıtılabilirliği, ISO 8192 aktif çamur inhibisyon test prosedürüne (ISO - 8192,1986) uygun olarak hazırlanan sentetik evsel atıksuya alışımlı heterotrof biyokütle (aktif çamur) ile gerçekleştirilen biyolojik aktif çamur deneyleri ile incelenmiştir. Bunun için 1 litre, hacimsel olarak %50 oranında boyama ve yıkama işleminden kaynaklanan ham (KOİ = 2700 mg/L;) veya elektrokoagülasyon ile ön arıtılmış atıksu (sentetik asit boya banyo atıksuyu; paslanmaz çelik elektrotları ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon sonrası atıksu için KOİ = 1323 mg/L; alüminyum elektrotları ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon sonrası atıksu için KOİ =1540 mg/L) ve %50 oranında içeriği Tablo 3.2'de gösterilmekte olan sentetik evsel atıksu (giriş KOİ = 500 mg/L) karışımı başlangıç KOİ değeri 1000 mg/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu karışım, naylon ve viskon kumaş üretilen boyahanelerden kaynaklanan atıksuların bileşimleri ve deşarj edilen miktarları göz önünde bulundurularak oluşturulmuştur. Elde edilen (hazırlanan) atıksu karışımı, KOİ₀/UAKM oranı yaklaşık olarak 0.2 değerinde olacak şekilde 4730 mg/L (\pm 20 mg/L) heterotrof biyokütle ile birlikte 24 saat boyunca 2 litre kapasiteli, camdan malzemeden yapılmış doldur boşalt reaktörde biyolojik aktif çamur arıtımına tabi tutulmuştur. Arıtma öncesi ve sonrası (24 saat sonra) numunelerde KOİ bakılmıştır. Arıtılmamış ve elektrokoagülasyon ile ön arıtılmış sentetik boyahane atıksu karışımları için elde edilen biyolojik arıtma performansları karşılaştırılmıştır. KOİ giderim verimleri ile ilgili hesaplamalar için atıksu karışımlarındaki sentetik evsel atıksuyu bileşeninin KOİ'sinin %90 oranında giderildiği kabul edilmiştir.

Tablo 3.2. Sentetik Evsel Atıksu Bileşimi (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
KOİ= 30,000 mg/L	

3.4. Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler(NaOH, H₂SO₄ vb.) Merck ve Fluka'dan temin edilmiştir.

3.5. Analitik Yöntemler

3.5.1. KOİ

Tüm KOİ ölçümleri ISO 6060 (1986) prosedürüne göre titrimetrik açık reflaks metodu ile yapılmıştır. Fenton ve H₂O₂/UV-C deneylerinde reaksiyona girmeden kalan H₂O₂, numuneye *Micrococcus lysodeikticus*'dan elde edilen ve aktivitesi 174380 AU/mL (pH=7'de 20°C'de 1 AU 1 µmol H₂O₂ bozar) olan Fluka marka katalaz enzimi yardımıyla bozundurulmuştur.

3.5.2. Renk

Ham (arıtılmamış) ve ön arıtılmış numunelerde renk, 350 – 900 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.

3.5.3. pH

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

3.5.4. AKM

Koagülasyon, Fenton ve elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda oluşan Fe(OH)₃ ve Al(OH)₃ çamurunun belirlenebilmesi amacı ile AKM konsantrasyonu Standart metotlara (APHA, 1998) göre AP40 (1.2 µm) filtre kullanımı ile tespit edilmiştir.

3.6. Seçilen Prosesler için Elektrik Enerjisi Sarfiyatının Hesaplanması

İleri oksidasyon proseslerinde başlıca işletme masrafı elektrik enerjisi sarfiyatıdır. Özellikle Türkiye gibi elektrik enerjisinin oldukça pahalı olduğu ülkelerde elektrik enerjisi tüketen kimyasal (ozonlama, ıslak hava oksidasyonu) ya da fotokimyasal (H₂O₂, O₃ ve/veya Fe²⁺ ile UV-C kombinasyonları) proseslerin uygulanması problem yaratabilmektedir. Bolton ve diğ., (CCOT, 1995) tarafından ozonlama, elektroliz ve fotokimyasal proseslerde atıksuyun birim hacmi başına belirli bir giderim verimi elde etmek için tüketilen elektrik enerjisini (EE/O ve EE/M) belirlemek için aşağıdaki formül geliştirilmiştir.

$$EE/O = \frac{P \times t_{90}}{V_r \times \log \left(\frac{A_{525,0}}{A_{525,t}} \right)} \quad (3.1)$$

EE/O : elektrik enerjisi (kWh/m³)

P: UV ışık kaynağı gücü (kW)

t₉₀: rengin %90'ının giderilmesi için geçen süre (saat)

A_{525,0}: başlangıç absorbans (cm⁻¹)

A_{525,t}: herhangi bir t anındaki absorbans (cm⁻¹)

V_r: reaktör hacmi (m³)

$$EE/M = \frac{P \times t}{V_r \times (KOİ_0 - KOİ)} \quad (3.2)$$

EE/M: giderilen birim KOİ (kg) başına gerekli elektrik enerjisi (kWh/kgKOİ)

P: UV ışık kaynağı gücü (kW)

t: reaksiyon süresi (saat)

KOİ₀: başlangıç KOİ değeri (mg/L)

KOİ_t: herhangi bir t anındaki KOİ değeri (mg/L)

Yukarıdaki formüllerde ozonlama prosesi için güç; 1 kg ozon üretmek için gerekli güç (15 kWh) olarak, elektroliz prosesi için ise akım, voltaj ve reaksiyon zamanın çarpımı (P=U*I*t) olarak hesaplanmıştır. Renk gideriminin lineerleştirilmesiyle elde edilen hız sabiti rengin %90'ının giderilmesi için geçen sürenin (3.4) nolu formül uyarınca hesaplanmasında kullanılmıştır.

İleri oksidasyon ve elektrokoagülasyon deneylerinde, asit boya banyosunun renk ve KOİ giderimleri üstel bir bozunma sergilemiştir. Asit boya banyosunun birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu kabul edilerek renk ve KOİ giderim hız sabitleri; zamana karşı çizilen renk veya KOİ yarı logaritmik grafiğinin eğiminden aşağıdaki formüle göre elde edilmiştir.

$$\ln\left(\frac{KOI_0}{KOI}\right) = k_{KOI} \times t \quad (3.3)$$

k_{KOI}: birinci dereceden KOİ giderim hız sabiti (dak.⁻¹)

$$\ln\left(\frac{A_{525,0}}{A_{525}}\right) = k_{525} \times t \quad (3.4)$$

k₅₂₅: birinci dereceden renk giderim hız sabiti (dak.⁻¹)

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

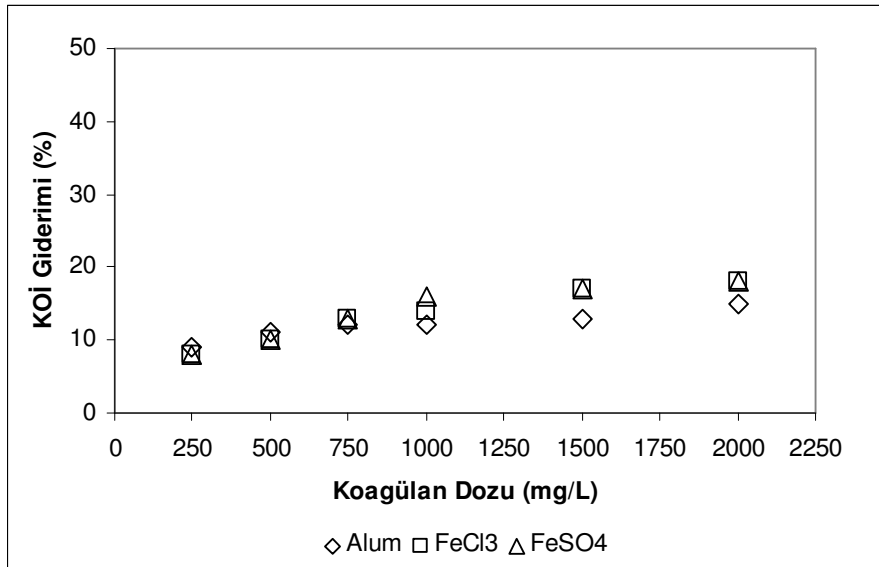
4.1. Koagülasyon – Flokülasyon Deneyleri

Sentetik asit boya banyosu atıksuyu ile yürütülen koagülasyon – flokülasyon deneylerinde alum, demir II sülfat ve demir III klorür kullanılarak optimum koagülan dozlarının belirlenmesi amacıyla koagülan dozunun KOİ ve renk giderimleri üzerine etkisi, polielektrolit ilavesinin KOİ ve renk giderimleri üzerine etkisi ve çamur miktarı belirlenmiştir.

4.1.1. Koagülan Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkileri

Alum ile yürütülen koagülasyon – flokülasyon deneyleri koagülanın hidroksit formunda çökmesini sağlamak amacıyla kullanılan koagülana bağlı olarak uygun pH aralığında (alum için pH 6.5 – 7.0, demir (III) klorür için pH 7.5 – 8, demir (II) sülfat için pH 8.5 – 9) yürütülmüştür. Koagülan dozu olarak 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L ve 1500 mg/L değerleri seçilmiştir.

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



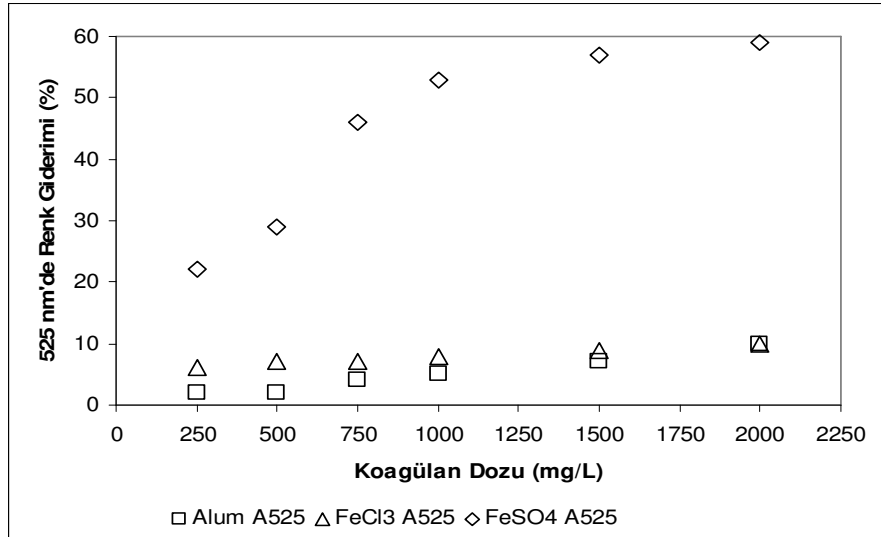
Şekil 4.1: Asit Boya Banyosu için Koagülan Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkileri (ort. KOİ₀= 2682 mg/L, Alum için pH₀= 6.5 – 7; FeCl₃ için pH₀= 7.5 – 8; FeSO₄ için pH₀= 8.5 – 9)

Şekil 4.1'den de görülebildiği 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 geliştirmediği bulunmuştur.

Asit boya banyosu atıksularının arıtılması için koagülasyon – flokülasyon yönteminin yetersiz olduğu görülmektedir (Southern, 1995). Bu durum, asit boya banyosu bileşenlerinin yüksek çözünürlüğü, düşük molekül ağırlığı (≤ 1000 g/mol) ve polaritesine bağlanmaktadır (Kang ve Chang, 1997). Ayrıca sentetik asit boya banyosunun koagülasyon – flokülasyon ile arıtımında elde edilen düşük KOİ giderim verimleri, boya banyosunun hazırlanmasında kullanılan yardımcı kimyasalların koagülan maddeler ile kompleks oluşturarak çökmeyi engellemesine bağlanmaktadır. Bu düşünce sentetik boya banyoları ve gerçek tekstil atıksuları ile yapılan çalışmalardaki giderim verimleri arasında önemli farklar olması ile desteklenmektedir (Joo ve diğ., 2005). Aynı zamanda, Ek A'da gösterilmekte olan sadece boyarmaddelerden hazırlanan boya çözeltisi ile yürütülen koagülasyon – flokülasyon deneylerinde elde edilen yüksek giderim verimleri (Alum için % 77-80; FeSO_4 için % 42-66) de bunu kanıtlamaktadır.

4.1.2. Koagülan Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkileri

Şekil 4.2'de koagülan dozunun renk giderimi üzerine etkileri gösterilmektedir.

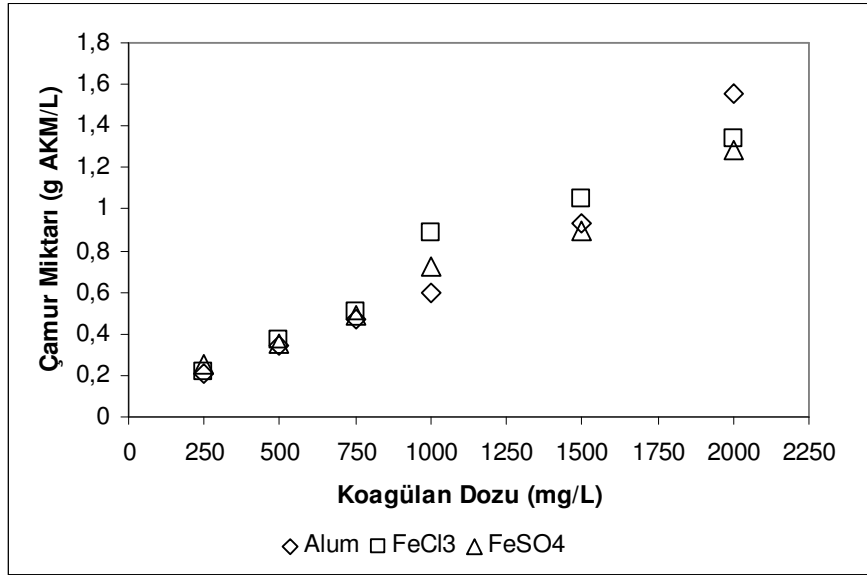


Şekil 4.2. Asit Boya Banyosu için Koagülan Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkileri (ort. $A_{525,0}=0.592 \text{ cm}^{-1}$, Alum için $\text{pH}_0= 6.5 - 7$; FeCl_3 için $\text{pH}_0= 7.5 - 8$; FeSO_4 için $\text{pH}_0= 8.5 - 9$)

Şekil 4.2'den de görülebildiği üzere alum ve FeCl_3 için koagülan dozunun artması renk gideriminde önemli bir artışa neden olmamaktadır. Ancak FeSO_4 dozunun artması ile renk giderim verimi artmaktadır. Joo ve diğ. (2005) tarafından sentetik ve gerçek tekstil atıksuyu ile yürütülen çalışmada, gerçek tekstil atıksuyunda optimum koşullarda alum ve demir tuzu için sırasıyla %5 ve %12 renk giderimi elde edilmiştir.

4.1.3. Koagülan Dozunun Çamur Miktarı Üzerine Etkileri

Şekil 4.3, oluşan çamur miktarlarını değerlendirmek üzere farklı koagülan dozlarında elde edilen AKM sonuçlarını göstermektedir.



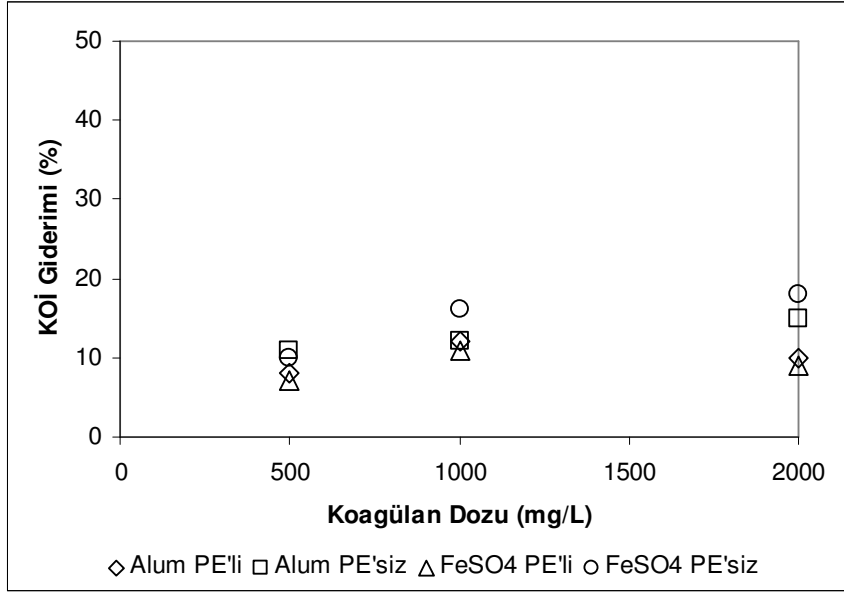
Şekil 4.3. Asit Boya Banyosu için Koagülan Dozunun Çamur Oluşumu Üzerine Etkisi (ort. $\text{KOI}_0 = 2682 \text{ mg/L}$, ort. $A_{525,0} = 0.592 \text{ cm}^{-1}$, Alum için $\text{pH}_0 = 6.5 - 7$; FeCl_3 için $\text{pH}_0 = 7.5 - 8$; FeSO_4 için $\text{pH}_0 = 8.5 - 9$)

Yukarıdaki şekillerden de görülebileceği üzere; tüm koagülanlar için koagülan dozunun artması ve dolayısıyla da KOI ve renk gideriminin artması ile aynı miktarda çamur oluşmaktadır (Joo ve diğ., 2005).

4.1.4. Polielektrolit İlavesinin KOI ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri

4.1.4.1. Polielektrolit İlavesinin KOI Giderimi Üzerine Etkileri

Şekil 4.4'de 10 mg/L polielektrolit (PE) ilavesinin KOI giderimi üzerine etkisi gösterilmektedir.



Şekil 4.4. PE İlavesinin KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (ort. $KOİ_0 = 2682$ mg/L, PE dozu = 10 mg/L, Alum için $pH_0 = 6.5 - 7$; $FeCl_3$ için $pH_0 = 7.5 - 8$; $FeSO_4$ için $pH_0 = 8.5 - 9$)

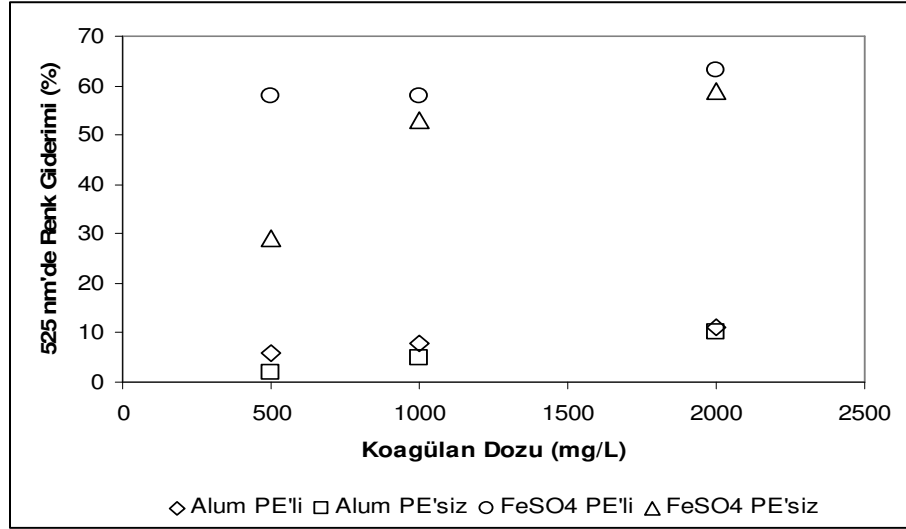
Şekil 4.4'de gösterildiği üzere PE ilavesinin KOİ giderimi üzerine pozitif bir etkisi bulunmamaktadır. Joo ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada gerçek tekstil atıksuyunda yürütülen çalışmada PE ilavesinin KOİ giderimi üzerine belirgin bir etkisi olmadığı bulunmuştur.

4.1.4.2. Polielektrolit İlavesinin Renk Giderimi Üzerine Etkileri

Şekil 4.5'de polielektrolit (PE) ilavesinin renk giderimi üzerine etkisi gösterilmektedir.

Şekil 4.5'den de görülebileceği üzere asit boya banyosu atıksuyu ile yürütülen PE ilaveli deneylerde PE ilavesinin renk giderimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir.

Tablo 4.1, Tablo 4.2, Tablo 4.3'te sırasıyla alum, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ ile yürütülen koagülasyon – flokülasyon deney sonuçları özetlenmektedir.



Şekil 4.5. PE İlavesinin Renk Giderimi Üzerine Etkisi (ort. $A_{525,0}=0.592 \text{ cm}^{-1}$, Alum için $\text{pH}_0= 6.5 - 7$; FeCl_3 için $\text{pH}_0= 7.5 - 8$; FeSO_4 için $\text{pH}_0= 8.5 - 9$, PE dozu =10 mg/L)

Tablo 4.1. Alum Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri ($\text{KOI}_0= 2675 \text{ mg/L}$, $A_{436,0}= 0.853 \text{ cm}^{-1}$, $A_{525,0}=0.595 \text{ cm}^{-1}$, $A_{620,0}= 0.274 \text{ cm}^{-1}$, $\text{pH}_0= 6.5 - 7$)

Alum Dozu (mg/L)	Son KOİ (mg/L)	Son Renk (cm^{-1})			Son pH	Çamur Miktarı (gAKM/L)
		436 nm	525 nm	620 nm		
250	2439	0.832	0.585	0.266	6.8	0.21
500	2368	0.826	0.581	0.264	6.8	0.34
750	2350	0.814	0.569	0.264	6.8	0.47
1000	2345	0.803	0.567	0.260	6.8	0.60
1500	2336	0.785	0.554	0.255	6.8	0.94
2000	2276	0.756	0.536	0.246	6.7	1.56

Tablo 4.2. Demir Klorür Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri ($\text{KOI}_0= 2688 \text{ mg/L}$, $A_{436,0}= 0.852 \text{ cm}^{-1}$, $A_{525,0}=0.588 \text{ cm}^{-1}$, $A_{620,0}= 0.272 \text{ cm}^{-1}$ $\text{pH}_0=7.5 - 8$)

FeCl ₃ Dozu (mg/L)	Son KOİ (mg/L)	Son Renk			Son pH	Çamur Miktarı (g/L)
		436 nm	525 nm	620 nm		
250	2460	0.830	0.550	0.260	7.2	0.22
500	2426	0.820	0.546	0.251	7.1	0.37
750	2348	0.814	0.546	0.246	7.1	0.51
1000	2307	0.798	0.540	0.238	7.0	0.89
1500	2231	0.782	0.534	0.231	7.0	1.05
2000	2193	0.767	0.530	0.220	6.9	1.34

Tablo 4.3. Demir Sülfat Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri (KOİ₀= 2688 mg/L, A_{436,0}= 0.852 cm⁻¹, A_{525,0}=0.588 cm⁻¹, A_{620,0}= 0.272 cm⁻¹, pH₀=8.5–9)

FeSO ₄ Dozu (mg/L)	Son KOİ (mg/L)	Son Renk			Son pH	Çamur Miktarı (g/L)
		436 nm	525 nm	620 nm		
250	2477	0.810	0.458	0.248	7.7	0.26
500	2419	0.804	0.415	0.239	7.8	0.35
750	2334	0.792	0.319	0.233	7.6	0.49
1000	2262	0.758	0.277	0.226	7.6	0.73
1500	2240	0.724	0.254	0.218	7.5	0.90
2000	2191	0.488	0.241	0.210	7.4	1.29

Yukarıdaki tablolardan da görülebileceği üzere koagülasyon – flokülasyon deneylerinde elde edilen KOİ ve renk azalması oldukça düşük seviyelerdedir.

Tablo 4.4’de koagülasyon – flokülasyon deneylerinde kullanılan koagülanlar için elde edilen optimum değerler gösterilmektedir.

Tablo 4.4. Optimum Koşullarda Yapılan Koagülasyon Flokülasyon Deneylerinin Karşılaştırılması (Deneysel Koşullar^{*}: KOİ₀ = 2675mg/L; A_{436,0} = 0,853 cm⁻¹; A_{525,0} = 0,595 cm⁻¹; A_{620,0} = 0,274 cm⁻¹; Deneysel Koşullar: KOİ₀ = 2688 mg/L; A_{436,0} = 0,852 cm⁻¹; A_{525,0} = 0,588 cm⁻¹; A_{620,0} = 0,272 cm⁻¹)

Koagülan	Çamur Miktarı (g/L)	KOİ Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)		
			436 nm	525 nm	620 nm
Alum [*] (1500 mg/L)	0.94	13	8	7	7
FeCl ₃ (1500 mg/L)	1.05	17	8	9	15
FeSO ₄ (2000 mg/L)	1.3	18	43	59	23

Alum, FeCl₃ ve FeSO₄ ile yürütülen koagülasyon-flokülasyon deneylerinde elde edilen renk giderim verimleri göz önüne alındığında kullanılan koagülanlar içerisinde FeSO₄’ın asit boya banyolarının koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile arıtımında nispeten en etkili koagülan olduğu görülmektedir.

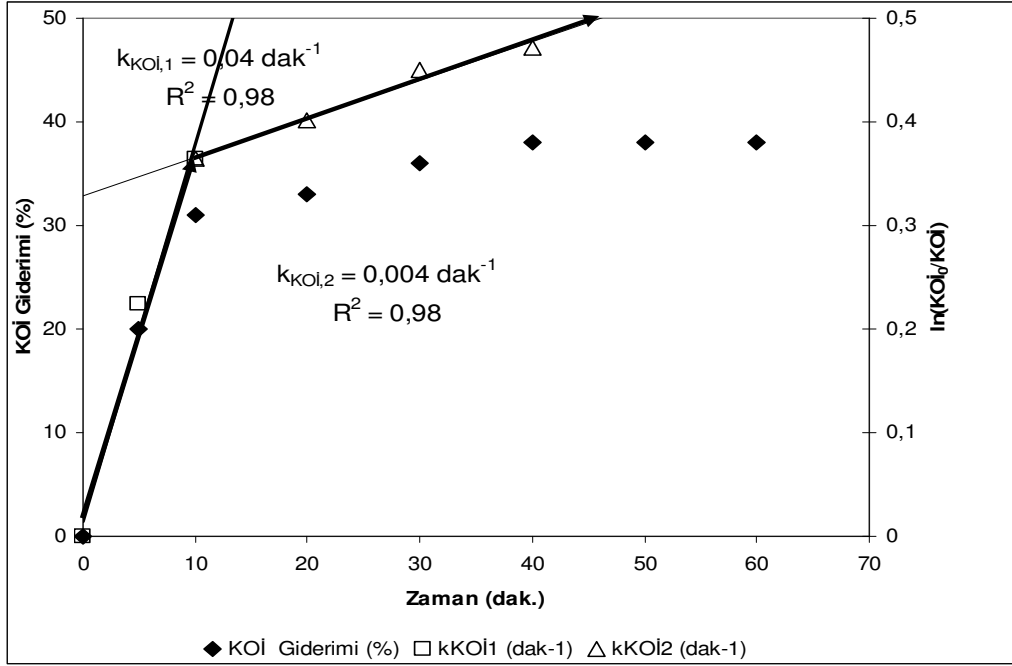
4.2. Kimyasal Oksidasyon (Ozonlama) Deney Sonuçları

Ozon, organik moleküllerle reaksiyona girerek onların kısmi oksidasyonuna ya da tam mineralizasyonuna neden olan kuvvetli ve seçici bir oksidandır (Muthukumar ve diğ., 2005). Organik bileşiklerin ozon ile oksidasyonu iki mekanizma vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Bunlar; asidik koşullarda direkt moleküler reaksiyon ve alkali koşullarda dolaylı radikal zincirleme reaksiyonlardır. Dolaylı zincirleme reaksiyonlar sonucu $O_2^{\cdot-}$, $O_3^{\cdot-}$, OH^{\cdot} , HO_2^{\cdot} gibi birçok reaktif oluşmaktadır (Glaze ve Kang, 1989).

Ozonlama deneyi, sentetik asit boya banyosunun orijinal pH'sının asidik olması ve yüksek pH'da renk giderimi açısından bir fayda beklenmemesi nedeniyle asit boya banyosunun orijinal pH'sında (pH 3.4), 1 mg KOİ giderimi için 1 mg ozon kullanılacağı kabul edilerek ve daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alınarak 3000 mg/s ozon dozu (spesifik ozon dozu=1.3 g O_3 /g KOİ₀), 800 ml numune hacminde yürütülmüştür. Arslan – Alaton ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada boya banyolarından ozonlama prosesi ile yapılan arıtılabilirlik çalışmalarında en yüksek giderim verimi 2970 mg/L ozon dozunda ve Arslan - Alaton (2003) tarafından yapılan çalışmada ise en yüksek KOİ giderimi 1.12 mg O_3 /mg KOİ₀ spesifik ozon dozunda elde edilmiştir.

Asit boya banyosunun köpürme özelliği nedeniyle numuneye 5 damla konsantre silikon bazlı köpük kırıcı ilave edilmiştir. Bu nedenle sentetik asit boya banyosunun başlangıç KOİ'si 2900 mg/L'ye yükselmiştir.

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de bir saatlik reaksiyon sırasında elde edilen KOİ ve renk giderim verimleri gösterilmektedir.

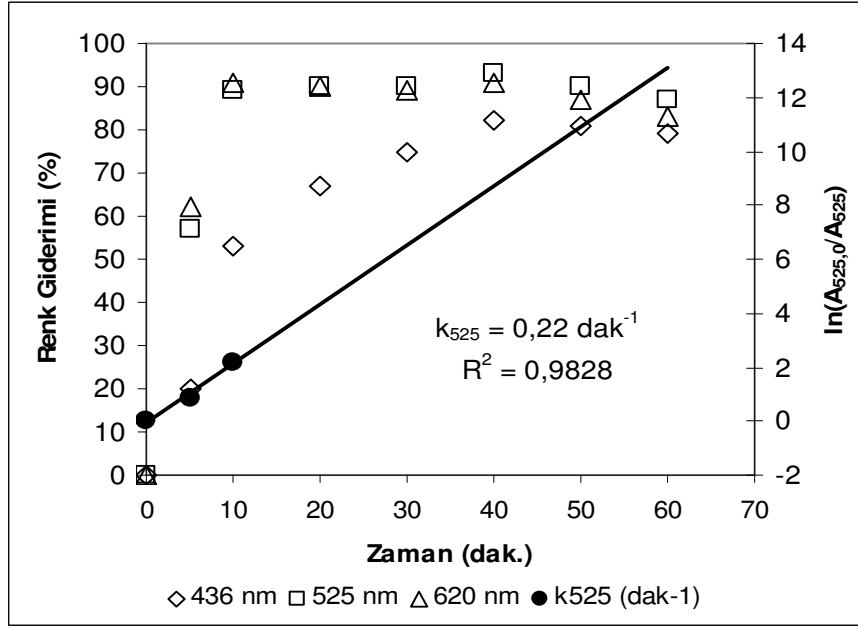


Şekil 4.6: Ozonlama Prosesi KOİ Giderim Kinetikleri (KOİ₀=2900 mg/l, spesifik ozon dozu=1.3 g O₃/g KOİ₀, pH₀=3.4, t=60 dak.)

Ozonlama prosesi KOİ ve renk giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Yukarıdaki şekilde gösterilmekte olduğu üzere ozonlama prosesi KOİ giderim kinetiği iki faz olarak incelenebilmektedir. Bunlar;

- 1. Faz: 0 – 10. dakika arası elde edilen 1. derecen KOİ giderim hızı, 0,04 dak⁻¹
- 2. Faz: 10 – 60 dakika arası elde edilen 1. derecen KOİ giderim hızı, 0,004 dak⁻¹.

KOİ giderim hızının 2. fazda 10 kat azalması moleküler ozon aktivitesinin bir özelliği olan seçiciliği nedeniyle önce boyarmaddeler gibi kolay oksitlenebilecek maddeleri ayrıştırması ve daha sonra oksidasyon sırasında ozon ile daha yavaş reaksiyona giren ara ürünlerin oluşmasına bağlanmaktadır (Saunders ve diğ., 1983). 0.22 dak⁻¹ olarak bulunan renk giderim hızı daha önce yapılan çalışmalarda bulunan değerler ile benzer bir eğilim göstermektedir. Arslan ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada incelenen boyarmaddelerin renk giderim hızı 0.07 – 0.52 dak⁻¹ arasında bulunmuştur.



Şekil 4.7: Ozonlama Prosesi Renk Giderim Verimleri ($A_{436,0} = 0.714 \text{ cm}^{-1}$, $A_{525,0} = 0.494 \text{ cm}^{-1}$, $A_{620,0} = 0.222 \text{ cm}^{-1}$, spesifik ozon dozu = $1.3 \text{ g O}_3/\text{g KOİ}_0$, $\text{pH}_0 = 3.4$, $t = 60 \text{ dak.}$)

Asidik koşullar altında ozonun, boyarmaddelerden kaynaklanan rengin gideriminde oldukça etkili olması kromofor grupların konjuge çift bağlarına seçici olarak etki etmesine bağlanmaktadır. Ancak özellikle yüksek KOİ içeriğine sahip atıksular söz konusu olduğunda KOİ giderimi; KOİ içeriğine pozitif etki eden renksiz oksidasyon ürünlerinin oluşumu nedeniyle renk giderimi kadar yüksek olmamaktadır (Gökçen ve Özbelge, 2005; Muthukumar ve diğ., 2004). KOİ değerlerindeki azalma, organik maddelerin kısmi oksidasyonu ve TOK indirgenmesi nedeniyle gerçekleşmektedir (Muthukumar ve diğ., 2004).

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'den görülebileceği gibi ozonlama süreci renk giderimi için oldukça etkili olmasına karşın sadece kısmi KOİ giderimi elde edilebilmektedir.

Tablo 4.5'de ozonlama süreci KOİ ve renk giderim verimleri özetlenmektedir. Tablodan da görülebileceği üzere renk gideriminin 40. dakikadan itibaren tamamlanmasından sonra KOİ giderimi de durmuştur. Bu durum oluşan oksidasyon ürünlerinin ozonla ayrışmaya karşı dirençli olduğunu göstermektedir.

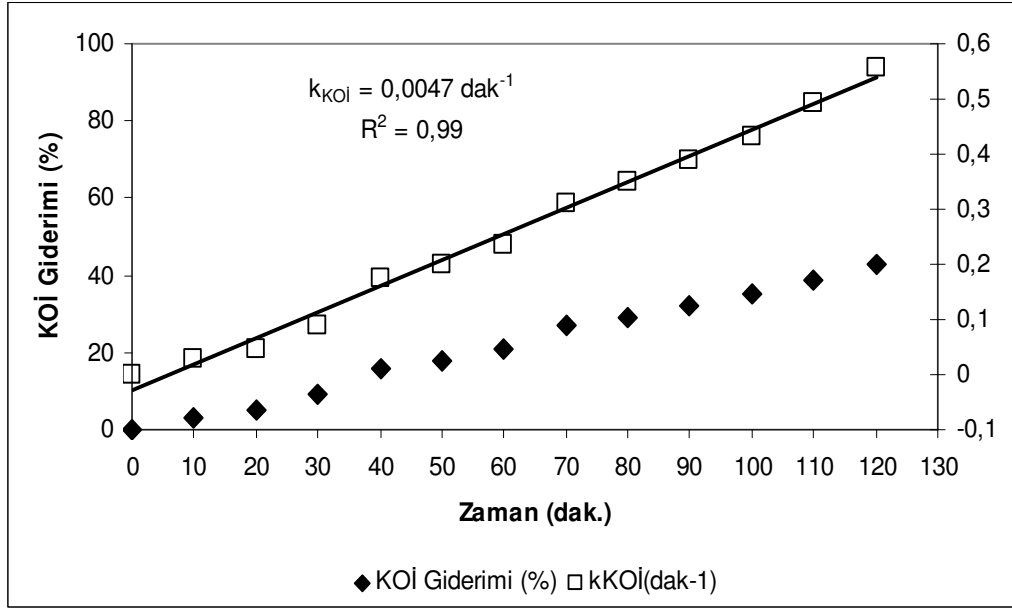
Tablo 4.5: Ozonlama Prosesinin KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (spesifik ozon dozu = 1.3 g O₃/g KOİ₀, pH₀=3.38, t=60 dak., KOİ₀=2900 mg/L, A_{436,0}= 0.714 cm⁻¹, A_{525,0}= 0.494 cm⁻¹, A_{620,0}= 0.222 cm⁻¹)

Zaman (dak.)	KOİ (mg/l)	Renk (cm ⁻¹ 9			Son pH
		436 nm	525 nm	620 nm	
0	2900	0.714	0.494	0.222	3.4
5	2318	0.572	0.212	0.085	3.4
10	2015	0.336	0.055	0.019	3.4
20	1940	0.235	0.048	0.022	3.5
30	1850	0.18	0.048	0.025	3.4
40	1809	0.127	0.037	0.020	3.3
50	1810	0.136	0.051	0.028	3.1
60	1809	0.15	0.064	0.038	3.0

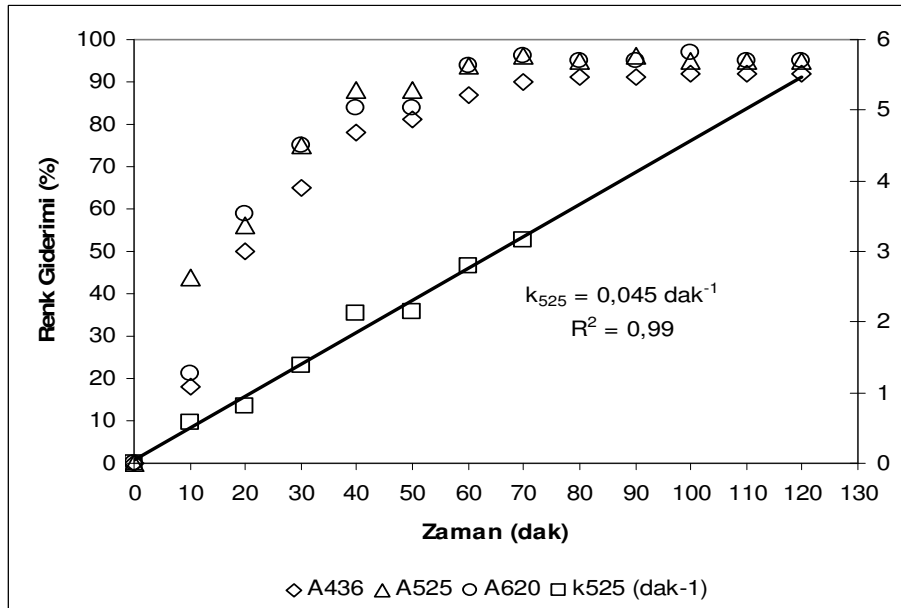
4.3. H₂O₂/UV-C Deney Sonuçları

H₂O₂/UV-C prosesini etkileyen en önemli faktörler başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu, pH ve reaksiyon süresidir (Aleboye ve diğ., 2003; Peternel ve diğ., 2006). Bu çalışma kapsamında yürütülen H₂O₂/UV-C deneyinde, daha önce yapılan çalışmalar ve H₂O₂'nin stokiyometrik olarak kimyasal oksijen ihtiyacının yaklaşık 2 katı (H₂O₂ → 1/2O₂ + H₂O) olması göz önüne alınarak başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu 125 mM, reaksiyon süresi 120 dakika olarak seçilmiştir (Shu ve Chang, 2005; Peternel ve diğ., 2006; Perkowski ve Kos, 2003; Shyh-Fang ve diğ., 1999). UV ışığı altında zayıf bir asit olan H₂O₂'nin alkali ortamda (pH>11) dissosiyasyonu (H₂O₂ ↔ HO₂⁻ + H⁺ pK_a= 11.8) nedeniyle deney numunenin orijinal pH'sında yürütülmüştür (Poole, 2004; Galindo ve Kalt, 1998).

Asit boya banyosu atıksuyunun H₂O₂/UV-C oksidasyonu süresince elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 4.8'de, renk giderim verimleri ise Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Tablo 4.6'da H₂O₂/UV-C prosesi KOİ ve renk giderim verimleri özetlenmektedir. Elde edilen renk ve KOİ giderim verimleri konu ile ilgili yapılmış olan daha önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Renk giderimi bir saat içinde tamamlanırken KOİ'deki azalma reaksiyon süresince devam etmiştir (Muthukumar ve diğ., 2005; Alaton ve diğ., 2002; Georgiou ve diğ., 2002; Mariana ve diğ., 2002). Reaksiyon süresince pH'daki azalma ise organik ve inorganik asit anyonlarının oluşumuna bağlanmaktadır (Behnajady ve diğ., 2006).



Şekil 4.8: Asit Boya Banyosu H₂O₂/UV-C oksidasyonu KOİ Giderim Verimleri (pH₀ = 3,5, P = 40 W, H₂O_{2,0} = 125 mM, KOİ₀ = 2350 mg/L)



Şekil 4.9: Asit Boya Banyosu H₂O₂/UV-C oksidasyonu Renk Giderim Verimleri (pH₀ = 3,5, P = 40 W, H₂O_{2,0} = 125 mM, A_{436,0} = 0,8 cm⁻¹, A_{525,0} = 0,472 cm⁻¹, A_{620,0} = 0,264 cm⁻¹)

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere H₂O₂/UV-C oksidasyonu KOİ ve renk giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır. H₂O₂/UV-C oksidasyonunun KOİ ve renk giderim sabitlerinin nispeten düşük olması % 43 KOİ giderimi ve % 95 renk giderimi elde etmek için gerekli reaksiyon süresinin ozonlamaya göre daha uzun olmasına neden olmaktadır. Sentetik asit boya banyosunun H₂O₂/UV-C

oksidasyonu ile bulunan KOİ ve renk giderim verimleri ile giderim hızları daha önce yapılan çalışmalarda bulunan değerler ile benzerlik göstermektedir. Shu ve Chang (2005) tarafından yapılan çalışmada azo boyaların H₂O₂/UV-C oksidasyonu ile %95 renk giderim verimi elde edilmiştir. Muruganandham ve Swaminathan (2005) tarafından yapılan çalışmada ise 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uyan renk giderim hızları 0.010 – 0.031 dak⁻¹ arasında bulunmuştur. Muthukumar ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada ise asit boyarmaddelerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği incelenmiş ve % 29 – 67 arasında değişen KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Tablo 4.6. H₂O₂/UV-C Prosesinin KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (pH₀ = 3.5, P = 40 W, H₂O_{2,0} = 125 mM, KOİ₀ = 2350 mg/L, A_{436,0} = 0.8 cm⁻¹, A_{525,0} = 0.472 cm⁻¹, A_{620,0} = 0.264 cm⁻¹)

Zaman (dak.)	KOİ (mg/l)	Renk (cm ⁻¹)			Son pH
		436 nm	525 nm	620 nm	
0	2350	0.800	0.472	0.264	3.5
10	2284	0.657	0.264	0.209	3.2
20	2240	0.396	0.209	0.107	3.3
30	2150	0.282	0.119	0.067	3.4
40	1971	0.174	0.056	0.041	3.1
50	1926	0.153	0.055	0.042	3.2
60	1859	0.102	0.029	0.016	3.1
70	1725	0.079	0.02	0.011	3.1
80	1658	0.070	0.023	0.012	2.9
90	1590	0.070	0.018	0.012	2.3
100	1523	0.068	0.024	0.007	2.9
110	1434	0.066	0.024	0.012	2.9
120	1344	0.065	0.024	0.012	2.9

4.4. Fenton Oksidasyonu Deney Sonuçları

4.4.1. Başlangıç Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

En yüksek KOİ ve renk giderimi için gerekli optimum Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla öncelikle seçilen sabit Fe²⁺ (2 mM) konsantrasyonuna karşı artan H₂O₂ konsantrasyonları ile (10 – 60 mM) pH 3.4'te bir deney seti gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak bütün deneyler 40 dakika reaksiyon süresi ve boya çözeltisinin orijinal pH'sında yürütülmüştür (Liu ve diğ., 2005; Kang ve Chang, 1997).

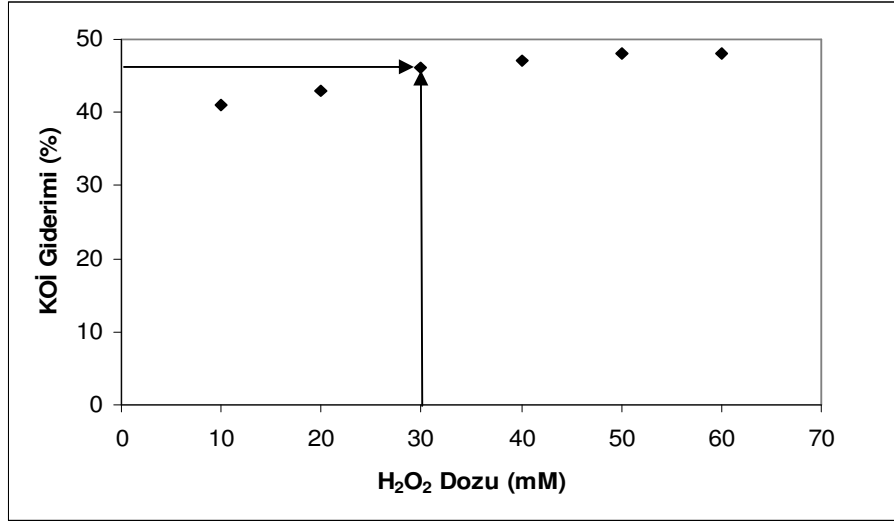
Şekil 4.10'da 40 dak reaksiyon süresi sonunda, sabit 2 mM Fe²⁺ konsantrasyonu ve 10 - 60 mM aralığında değişen H₂O₂ konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim

verimleri (%) gösterilmektedir. Deneylede sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mM H_2O_2 konsantrasyonları denenmiştir.

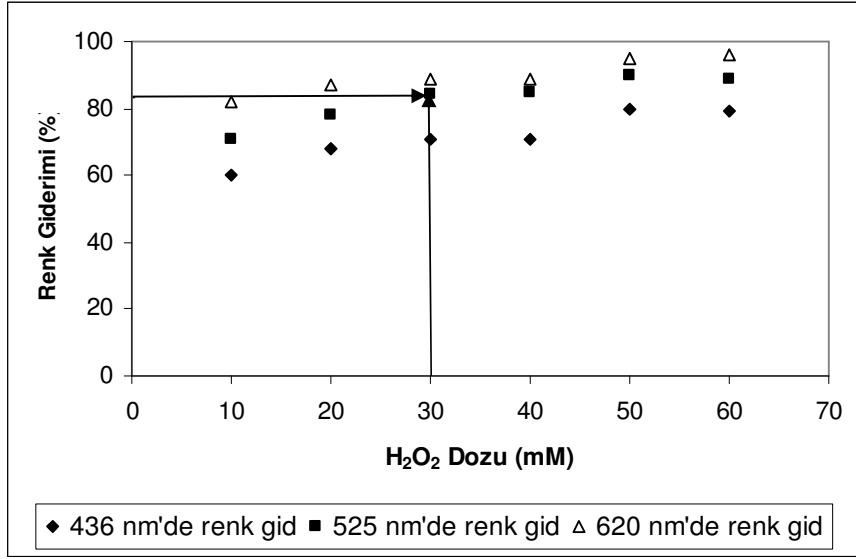
Şekilden de görülebileceği üzere KOİ giderimi artan H_2O_2 konsantrasyonu ile artmakta ancak 30 mM H_2O_2 konsantrasyonundan sonra KOİ giderimi hafif miktarda artmaktadır.

Şekil 4.11'de renk giderim verimleri gösterilmektedir. Renk giderimi de KOİ giderimine benzer bir eğilim göstermekte ve artan H_2O_2 konsantrasyonu ile artmaktadır. Elde edilen deney sonuçlarına göre optimum H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM olarak seçilmiştir. Arslan ve Teksoy (2005) tarafından yapılan çalışmada asit boya banyolarının Fenton reaktifi ile ön arılabirliği pH= 3 ve $Fe^{2+}= 2$ mM koşullarında incelenmiş ve optimum H_2O_2 konsantrasyonu 30 mM olarak bulunmuştur.

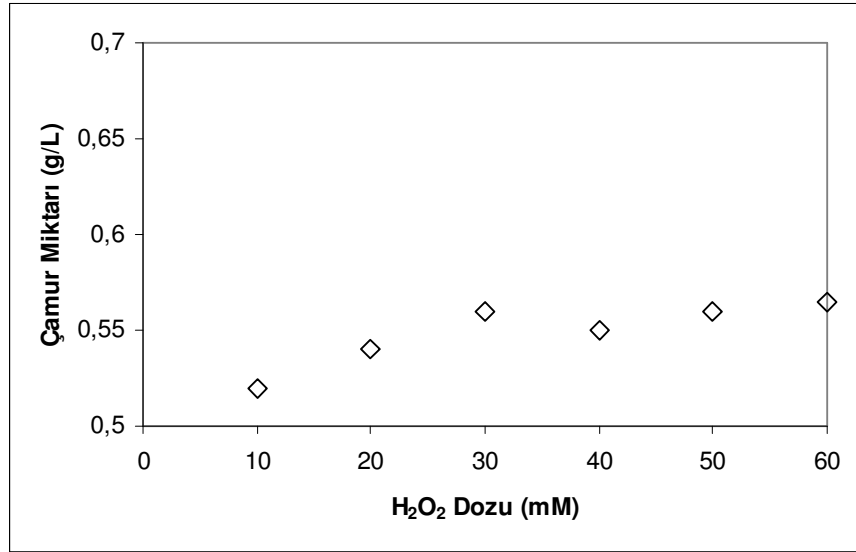
Şekil 4.12'de jar test deneyleri sonucu oluşan $Fe(OH)_3$ çamur miktarları gösterilmektedir. Optimum H_2O_2 konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan jar test deney sonuçları Tablo 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.10. Asit Boya Banyosu için Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($Fe^{2+}= 2$ mM, $KOİ_0=2732$ mg/L, $t= 40$ dak., $pH_0 = 3.4$)



Şekil 4.11. Asit Boya Banyosu için H₂O₂ Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($Fe^{2+}= 2mM$, $KOI_0=2732$ mg/l, $A_{436,0}= 0.853$ cm⁻¹, $A_{525,0}= 0.592$ cm⁻¹, $A_{620,0}= 0.273$, t= 40 dak., pH₀ =3.4)



Şekil 4.12: Asit Boya Banyosu için Hidrojen Peroksit Konsantrasyonun Çamur Oluşumu Üzerine Etkisi ($Fe^{2+}= 2mM$, $KOI_0=2732$ mg/L, $A_{436,0}= 0.853$ cm⁻¹, $A_{525,0}= 0.592$ cm⁻¹, $A_{620,0}= 0.273$, t= 40 dak., pH₀= 3.4)

Tablo 4.7. Hidrojen Peroksit dozunun KOİ ve Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi ($Fe^{2+}= 2mM$, $KOİ_0=2732$ mg/L, $A_{436,0}= 0.853$ cm^{-1} , $A_{525,0}= 0.592$ cm^{-1} , $A_{620,0}= 0.273$, $t= 40$ dak., $pH_0 =3.4$)

H ₂ O ₂ Dozu (mM)	Son KOİ (mg/L)	Renk (cm ⁻¹)			Son pH	Fe(OH) ₃ Çamur Miktarı (g/L)
		436 nm	525 nm	620 nm		
10	1613	0.345	0.172	0.050	2.9	0.52
20	1568	0.271	0.130	0.036	2.9	0.54
30	1478	0.246	0.092	0.030	2.5	0.56
40	1456	0.245	0.089	0.030	2.9	0.55
50	1434	0.170	0.061	0.013	2.8	0.56
60	1411	0.175	0.064	0.015	2.9	0.57

Yukarıdaki tabloda gösterilmekte olan sonuçlara göre 30 mM H₂O₂ dozu optimum doz olarak seçilmiştir.

4.4.2. Başlangıç Demir (II) Konsantrasyonunun Etkisi

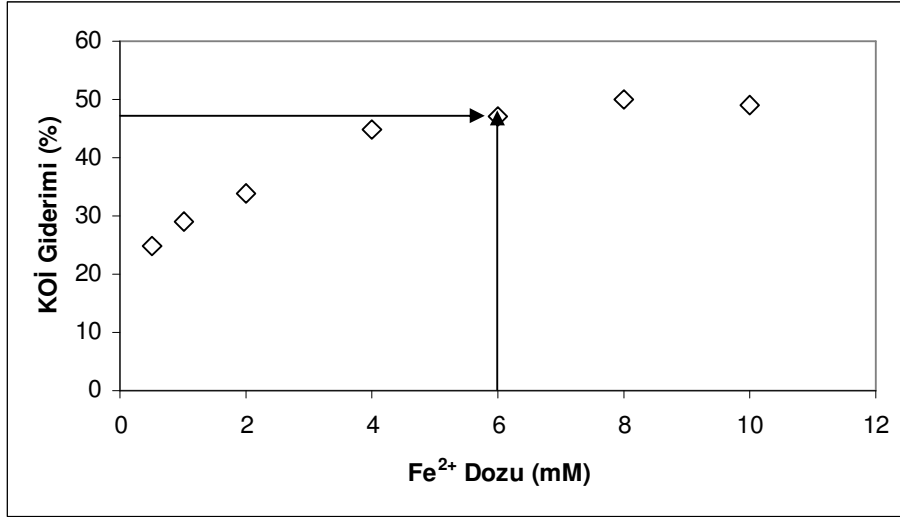
Fe²⁺ konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisi farklı demir konsantrasyonlarının 30 mM olarak bulunan optimum H₂O₂ konsantrasyonunda ve pH₀= 3.4'de denenmesi yoluyla araştırılmıştır. Jar testerda yürütülen deneylerde Fe²⁺ konsantrasyon aralığı 0.5 – 10 mM olarak seçilmiştir.

Şekil 4.13'de 40 dakika reaksiyon süresi sonunda 0.5 -10 mM aralığında değişen Fe²⁺ konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim verimleri (%) gösterilmektedir. Deneylerde sırasıyla 0.5, 1, 4, 6, 8 ve 10 mM Fe²⁺ konsantrasyonları denenmiştir.

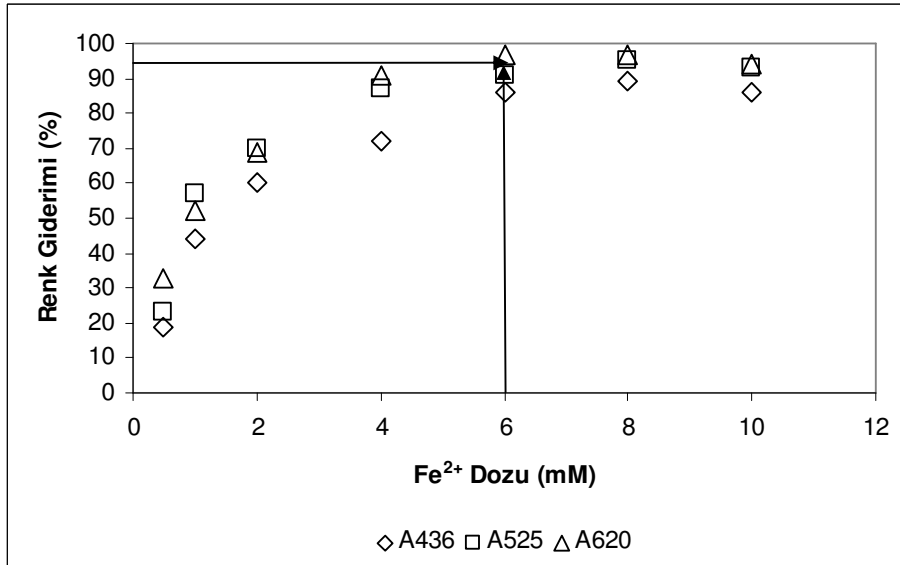
Şekilden de görülebileceği üzere KOİ giderimi artan Fe²⁺ konsantrasyonu ile artmakta ancak 4mM demir konsantrasyonundan sonra KOİ giderimi önemli ölçüde değişmemektedir.

Şekil 4.14'de renk giderim verimleri gösterilmektedir. Renk giderimi de KOİ giderimine benzer bir eğilim göstermekte ve artan demir konsantrasyonu ile artmaktadır. Elde edilen deney sonuçlarına göre optimum Fe²⁺ konsantrasyonu 6 mM olarak seçilmiştir.

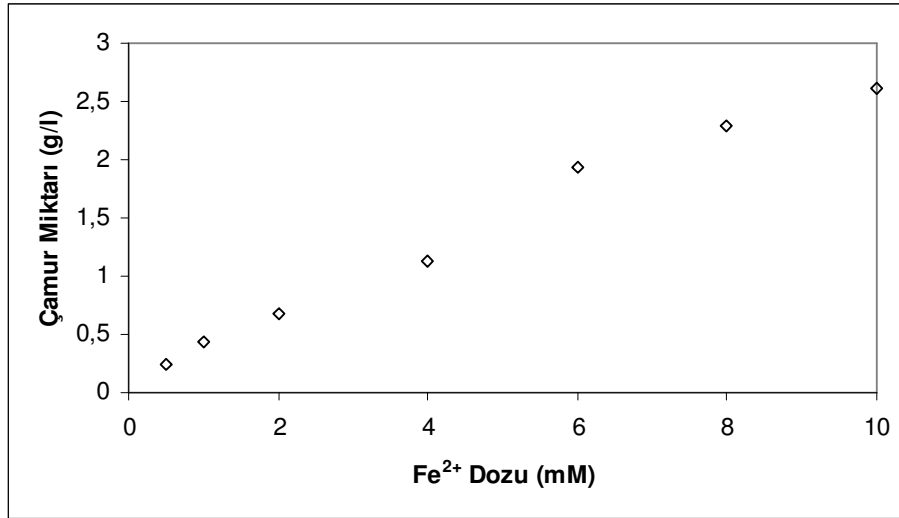
Şekil 4.15'de jar test deneyleri sonucu oluşan çamur miktarları gösterilmektedir. Optimum demir konsantrasyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan jar test deney sonuçları Tablo 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.13: Asit Boya Banyosu için Fe²⁺ Konsantrasyonun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (H₂O₂=30 mM, KOİ₀=2694 mg/L, t= 40 dak., pH₀= 3.4)



Şekil 4.14: Asit Boya Banyosu için Fe²⁺ Konsantrasyonun Renk Giderimi Üzerine Etkisi (H₂O_{2,0} = 30 mM, A_{436,0}= 0.844 cm⁻¹, A_{525,0}= 0.596 cm⁻¹, A_{620,0}= 0.278, t= 40 dak., pH₀= 3.4)



Şekil 4.15: Asit Boya Banyosu için Fe²⁺ Konsantrasyonunun Fe(OH)₃ Çamuru Oluşumu Üzerine Etkisi (H₂O_{2,0} = 30 mM, KOİ₀ = 2694 mg/L, A_{436,0} = 0.844 cm⁻¹, A_{525,0} = 0.596 cm⁻¹, A_{620,0} = 0.278, t = 40 dak., pH₀ = 3.34)

Şekil 4.15'den görülebileceği üzere Fe²⁺ dozunun artması reaksiyon sonunda oluşan çamur miktarını artırmaktadır.

Sentetik asit boya banyosu için optimum Fe²⁺:H₂O₂ molar oranı 1:5 olarak bulunmuştur. Literatürde Fenton prosesi için benzer optimum Fe²⁺:H₂O₂ molar oranlarına rastlanmaktadır. Neamtu ve diğ. (2003), tarafından yapılan çalışmada reaktif boyarmadde çözeltisi oksidasyonu için optimum Fe²⁺:H₂O₂ molar oranı 1:20 olarak, Sedlak ve Andren (1991), tarafından yapılan çalışmada ise klorobifenil oksidasyonu için optimum Fe²⁺:H₂O₂ molar oranı 1:4 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.8. Fe²⁺ dozunun KOİ ve Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi (H₂O₂=30 mM, KOİ₀=2694 mg/l, A_{436,0}= 0.844 cm⁻¹, A_{525,0}= 0.596 cm⁻¹, A_{620,0}= 0.278, t= 40 dak., pH₀= 3.38)

Fe ²⁺ Dozu (mM)	KOİ (mg/l)	Renk (cm ⁻¹)			Çamur Miktarı (g/l)
		436 nm	525 nm	620 nm	
0.5	2020	0.680	0.456	0.185	0.38
1	1926	0.475	0.259	0.134	0.49
2	1769	0,351	0,176	0,085	0,67
4	1478	0.238	0.077	0.025	1.13
6	1434	0.120	0.056	0.009	1.93
8	1344	0.092	0.029	0.009	2.29
10	1366	0.130	0.041	0.018	2.61

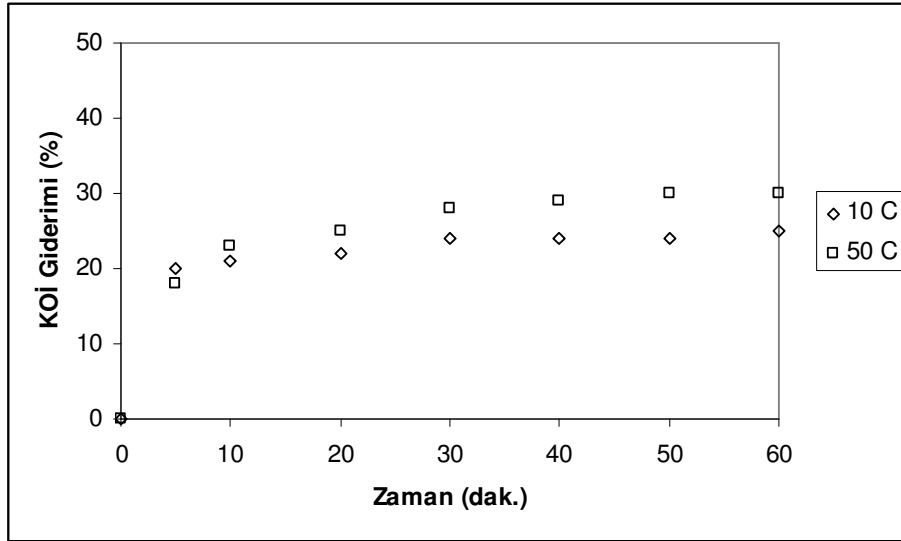
4.4.3. Sıcaklık Etkisi

Yapılan birçok çalışmada reaksiyon sıcaklığının artmasının Fenton oksidasyon verimini artırdığı (KOİ ve renk giderimi bakımından), hidrojen peroksitin katalitik bozunmasını ve reaksiyon süresini kısalttığı belirtilmektedir (Bozarıslan ve diğ., 1997; Lunar ve diğ., 2000; Gob, ve diğ., 2001). Ayrıca naylon boyamada asit boyarmaddelerin yüksek sıcaklıkta (~ 130 °C) uygulanması sıcaklığın etkisinin araştırılmasını gerektirmektedir.

Çalışmanın bu bölümünde, kinetik deneyleri boya banyosu sıcaklığının KOİ ve renk giderimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla 10 °C ve 50 °C'de yürütülmüştür.

4.4.3.1. Sıcaklığın KOİ giderimi üzerine etkisi

Şekil 4.16. ve Şekil 4.17'de 2 mM Fe²⁺ ve 6 mM Fe²⁺ için 10 ve 50 °C'de KOİ giderim verimleri özetlenmektedir.



Şekil 4.16: Farklı Sıcaklıklarda KOİ Giderim Verimi (Fe²⁺₀= 2 mM, H₂O_{2,0}= 30 mM, t=60 dak, KOİ_{0,50 C}=2694 mg/l, KOİ_{0,10 C}= 2691 mg/L)

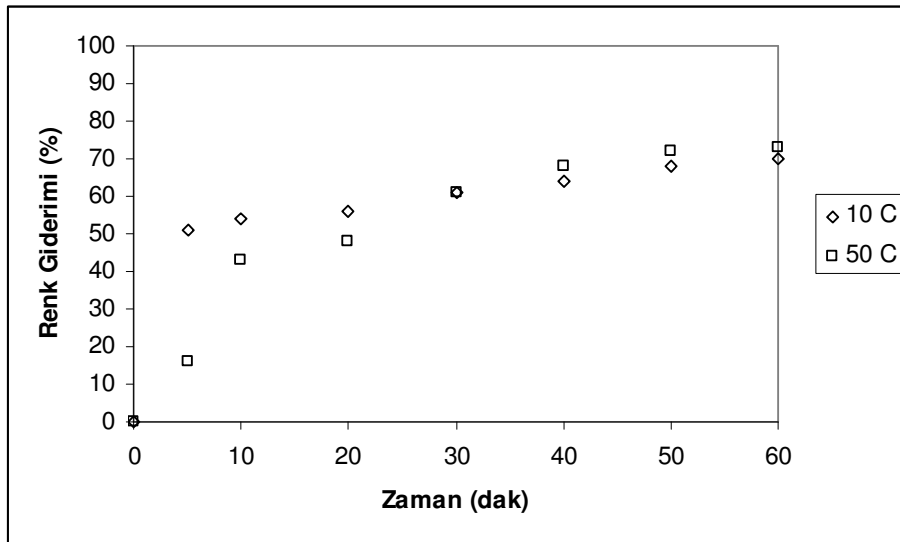
Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'den de görülebileceği üzere 10 °C'ye nazaran 50 °C'de daha iyi ve daha hızlı KOİ giderimi elde edilmektedir.



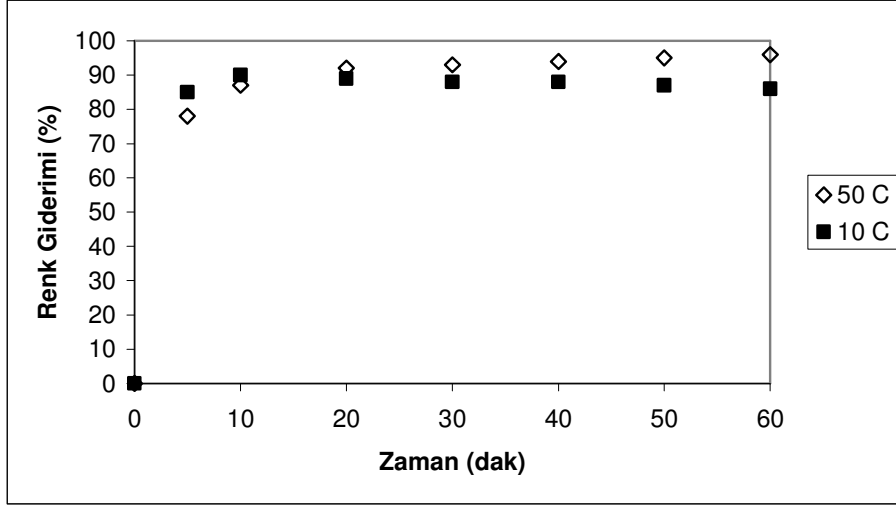
Şekil 4.17: Farklı Sıcaklıklarda KOİ Giderim Verimi ($Fe^{2+}_0 = 6 \text{ mM}$, $H_2O_{2,0} = 30 \text{ mM}$, $t=60 \text{ dak}$, $KOİ_0 = 2688 \text{ mg/L}$)

4.4.3.2. Sıcaklığın Renk Giderimi Üzerine Etkisi

Çalışma kapsamında 436, 525 ve 620 nm’de renk ölçümü yapılmıştır ancak boya banyosunun renk özelliğini daha iyi yansıtması nedeniyle 525 nm’de elde edilen sonuçlar gösterilmektedir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da 2 mM Fe^{2+} ve 6 mM Fe^{2+} için 10 ve 50 °C’de 525 nm’de renk giderim verimleri gösterilmektedir. Sıcaklığın renk giderimi üzerine etkisi KOİ giderimine benzer bir şekilde, 10 °C’ye nazaran 50 °C’de daha iyi ve daha hızlı renk giderimi elde edilmektedir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda sıcaklığın KOİ ve renk giderimini geliştirdiği belirtilmektedir (Lee ve diğ., 2002; Perez ve diğ., 2002;Lopez ve diğ., 2004; Lee ve Yoon, 2004).



Şekil 4.18: Sıcaklığın Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi ($Fe^{2+}_0 = 2 \text{ mM}$, $H_2O_{2,0} = 30 \text{ mM}$, $t=60 \text{ dak}$, $A_{525,0,50 \text{ C}} = 0.596 \text{ cm}^{-1}$, $A_{525,0,10 \text{ C}} = 0.583$)



Şekil 4.19: Sıcaklığın Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi ($Fe^{2+}_0=6$ mM, $H_2O_{2,0}=30$ mM, $t=60$ dak, $A_{525,0}=0.592$ cm^{-1})

4.4.3.3. Fenton Proses Performanslarının Karşılaştırılması

Tablo 4.9'da Fenton deneylerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri özetlenmektedir.

Tablo 4.9: Fenton Deneylerinde Elde Edilen Reaksiyon Hız Sabitleri ($Fe^{2+}=6$ mM için $H_2O_2=30$ mM, $t=60$ dak, $KOI_0=2688$ mg/l, $A_{525,0}=0.592$ cm^{-1} ; $Fe^{2+}=2$ mM için $H_2O_2=30$ mM, $t=60$ dak, 50 °C'de $KOI_0=2694$ mg/l, $A_{525,0}=0.596$ cm^{-1} , 10 °C'de $KOI_0=2691$ mg/l, $A_{525,0}=0.583$ cm^{-1})

Sıcaklık (°C)	k_{KOI} (dak^{-1})		KOİ Giderimi (%)		k_{525} (dak^{-1})		Absorbans Giderimi (%)	
	2 mM Fe^{2+}	6 mM Fe^{2+}	2 mM Fe^{2+}	6 mM Fe^{2+}	2 mM Fe^{2+}	6 mM Fe^{2+}	2 mM Fe^{2+}	6 mM Fe^{2+}
10	0.024	0.033	25	22	0.010	0.230	70	86
50	0.026	0.027	30	33	0.030	0.210	73	96

Fenton deneylerinde elde edilen KOİ ve renk giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Tablo 4.9'da gösterilmekte olan hız sabitlerine göre asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin giderimi KOİ giderimine göre oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Bu durum stabil ara ürünlerin oksidasyonu için daha uzun süre gerekmesine bağlanmaktadır (Kang ve Chang, 1997). Ayrıca KOİ giderimine nazaran daha yüksek renk giderim verimleri elde edilmektedir (Kim ve diğ., 2004).

Arslan-Alaton ve Teksoy (2005) tarafından yapılan çalışmada farklı sıcaklıklarda (20 – 60 °C) KOİ hız sabitleri 0.0198 - 0.0268 dak⁻¹ olarak belirlenmiş ve hız sabitin 50°C'de en yüksek değerde elde edilmiştir.

Literatürde boyarmadde renk giderim hızları Asit Orange 8 için 0.2060 dak⁻¹, Asit Blue 74 için 0.4182 dak⁻¹, Metil Orange için 0.1098 dak⁻¹ olarak verilmiştir (Neamtu ve diğ., 2003; Aleboye ve diğ., 2002).

Tablo 4.10'da kimyasal oksidasyon proseslerinin arıtma verimi ve reaksiyon hızı bakımından karşılaştırılması gösterilmektedir.

Tablo 4.10. Kimyasal Oksidasyon Proseslerin Karşılaştırılması

Kimyasal Oksidasyon Prosesi	KOI Giderimi (%)	525 nm'de Renk Giderimi (%)	k_{KOI,1} (dak⁻¹)	k_{KOI,2} (dak⁻¹)	k₅₂₅ (dak⁻¹)
Ozonlama (pH ₀ =3.4; O ₃ Dozu=3000 mg/h, t=60dak; V _r =800 mL)	29	87	0.040	0.004	0.210
H₂O₂/UV-C oksidasyonu (pH ₀ =3.5; H ₂ O ₂ =125 mM; P=40 W; t=120 dak, V _r =1900 mL)	43	95	0.005	*	0.045
Fenton Oksidasyonu (Fe ²⁺ =6 mM, H ₂ O ₂ =30 mM; T= 50 °C, pH ₀ =3.4 V _r = 1750 mL)	33	96	0.027	*	0.21

*tek fazlı KOİ giderimi elde edilmiştir

Sentetik asit boya banyosu atıksuyuna uygulanan oksidasyon prosesleri arasında H₂O₂/UV-C oksidasyonu prosesi arıtma verimi açısından en etkili olanıdır ancak reaksiyon hız sabitlerinin diğer proseslere göre oldukça düşük olması reaksiyon süresini ve harcanan elektrik enerjisini artırmaktadır. Bu durum H₂O₂/UV-C prosesinin uygulanabilirliğini pratikte ortadan kaldırmaktadır.

4.5. Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları

4.5.1. Paslanmaz Çelik Elektrod ile Yürütülen Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları

Sentetik asit boya banyosunun elektrokoagülasyon prosesi ile paslanmaz çelik elektrod kullanılarak arıtılmasında, değişken elektrolit konsantrasyonları(750 – 3000 mg/L NaCl), elektrik akımı(2 – 20 A) ve başlangıç pH (pH₀= 3.5 – 11.5) değerlerinin proses verimine etkileri incelenmiştir.

4.5.1.1. Elektrolit konsantrasyonun proses verimine etkisi

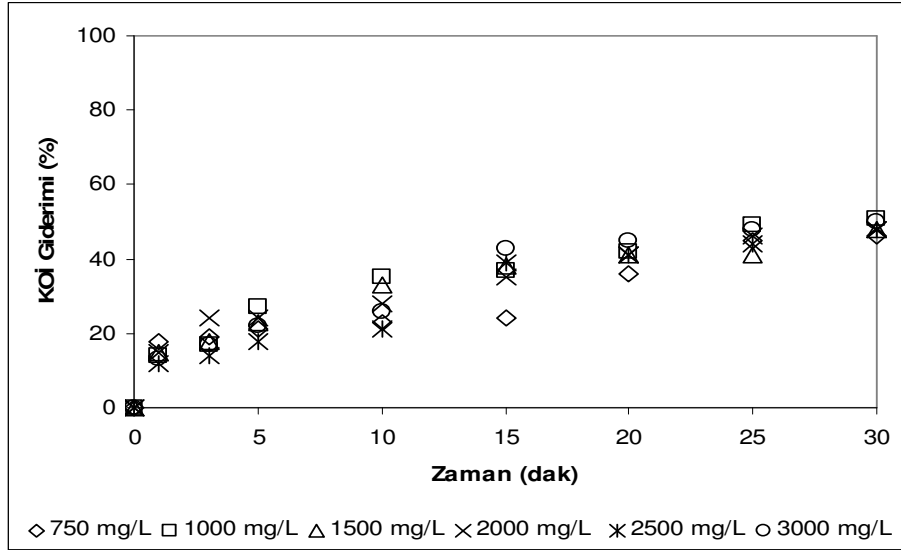
NaCl elektrokoagülasyonun verimini arttırmak ve atıksuyun iletkenliğini istenilen seviyeye getirmek amacıyla kullanılmaktadır. Çözeltinin iletkenliğinin artırılması akım verimi, hücre voltajı ve elektrik enerjisi tüketimini etkilemektedir. NaCl kullanımı, elektrik yükünün iletimindeki iyonik katkısının yanı sıra HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi anyonların olumsuz etkisini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bikarbonat ya da sülfat iyonları elektrot yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturan kalsiyum veya magnezyum iyonlarının çökmesine yol açabilmektedir (denklem 4.5, 4.6). Bu tabaka elektrotlar arasındaki potansiyeli aniden artırmakta ve akım veriminde önemli bir azalmaya neden olmaktadır. Potansiyelin ani artışı anotta su ya da organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gibi reaksiyonlara neden olabilmektedir (Daneshvar ve diğ., 2005; Chen, 2004; Koby ve diğ., 2003).



NaCl konsantrasyonunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla sentetik asit boya banyosu elektrokoagülasyon deneyleri ile sabit akım (10 A), başlangıç pH'sında ($\text{pH}_0 = 7.5$) ve reaksiyon süresinde ($t=30$ dak) 750 – 3000 mg/L arasında değişen NaCl konsantrasyonlarında yürütülmüştür. KOİ ölçümüne 3000 mg/L'den yüksek tuz konsantrasyonunun pozitif girişim yapması nedeniyle bu konsantrasyondan yüksek NaCl konsantrasyonu denenmemiştir.

Şekil 4.20'de 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 750 – 3000 mg/L aralığında değişen NaCl konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim verimleri (%) gösterilmektedir. Deneylerde sırasıyla 750, 1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonları denenmiştir.

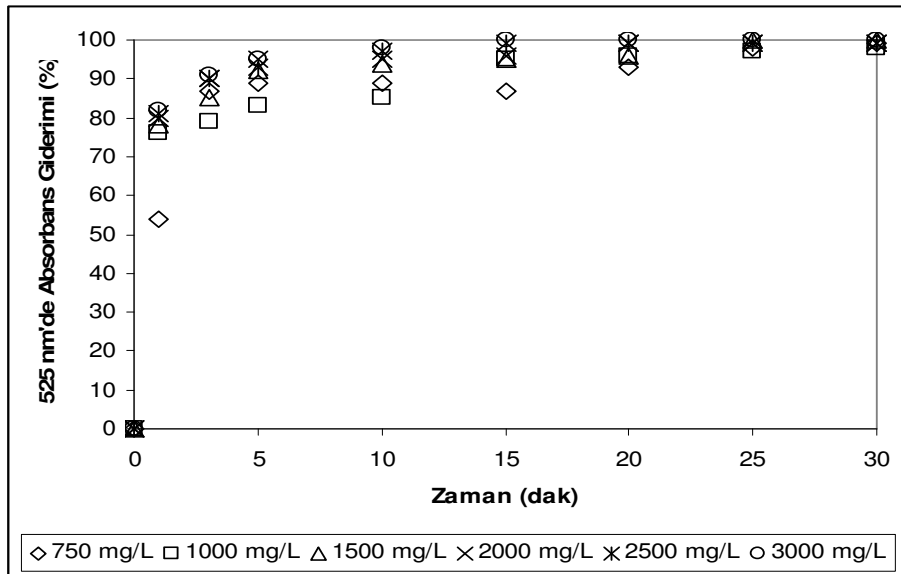
Şekil 4.20'de görüldüğü üzere NaCl konsantrasyonunun artması ile KOİ giderim verimi de artmaktadır. Elde edilen KOİ giderim verimleri konu ile ilgili yapılmış olan daha önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Xiong ve diğ. (2001) ve Chen ve diğ. (2000) tarafından tekstil atıksuları için yapılan çalışmalarda NaCl konsantrasyonunun artmasının KOİ giderimini artırdığı gösterilmiştir.



Şekil 4.20: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($pH_0=7.5$, $I=10$ A, $t=30$ dak, ort. $KOİ_0=2692$ mg/L)

Şekil 4.21'de 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 750 – 3000 mg/L aralığında değişen NaCl konsantrasyonlarında elde edilen renk giderim verimleri (%) gösterilmektedir.

NaCl konsantrasyonunun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde elde edilen KOİ ve renk giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır.



Şekil 4.21: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($pH_0=7.5$, $I=10$ A, $t=30$ dak, ort $A_{436,0}=0.855$ cm^{-1} , ort $A_{525,0}=0.587$ cm^{-1} , ort $A_{620,0}=0.273$ cm^{-1})

Şekil 4.21'de NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak gösterilmekte olan renk giderim verimleri, Daneshvar ve diğ. (2005) ve Bayramoğlu ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmalardaki elektrolit konsantrasyonu ve renk giderim verimi arasındaki ilişkiye benzer olarak NaCl konsantrasyonunun artışın renk giderim verimine önemli bir pozitif etkide bulunmamaktadır.

Ek B'de paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde pH'nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

Tablo 4.11'de NaCl Konsantrasyonunun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi özetlenmektedir.

Yapılan deneyler sonucunda optimum NaCl konsantrasyonu yüksek akım değerlerinin elde edilebilmesi için gerekli iletkenlik göz önünde bulundurularak 3000 mg/L NaCl olarak seçilmiştir.

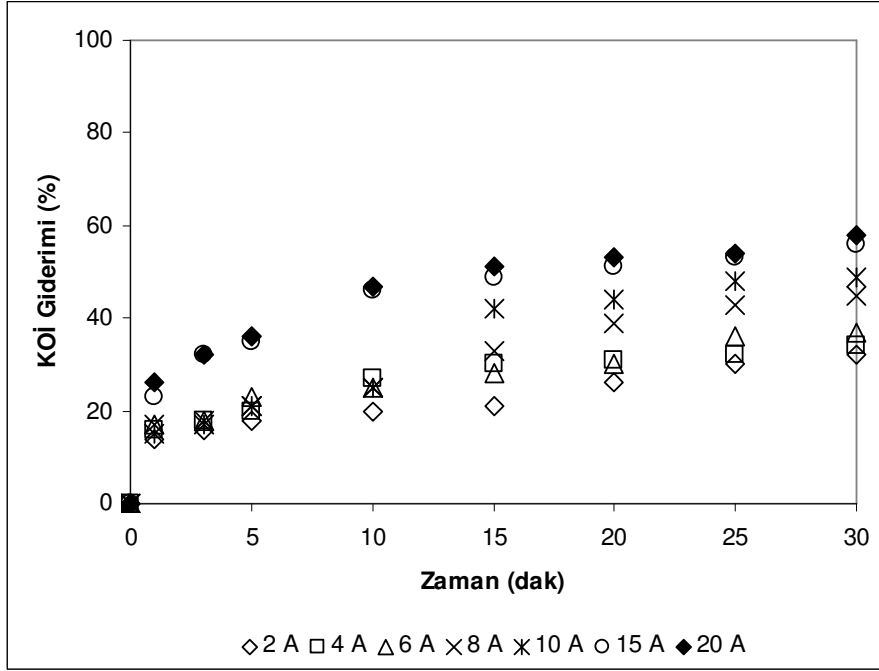
Tablo 4.11. Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (pH₀= 7.5, I= 10 A, t= 30 dak, ort KOİ₀= 2692 mg/L, ort A_{436,0}=0.855 cm⁻¹, ort A_{525,0}= 0.587 cm⁻¹, ort A_{620,0}= 0.273 cm⁻¹)

NaCl (mg/L)	KOİ (mg/L)	k _{KOI,1} (dak ⁻¹)	k _{KOI,2} (dak ⁻¹)	Son Renk (cm ⁻¹)			k ₅₂₅ (dak ⁻¹)	Çamur Miktarı (g/L)	Son pH
				436 nm	525 nm	620 nm			
750	1446	0.050	0.020	0.031	0.007	0.018	0.450	0.210	7.5
1000	1334	0.063	0.015	0.026	0.012	0.011	0.370	0.320	7.5
1500	1410	0.054	0.011	0.032	0.002	0.032	0.520	0.320	7.6
2000	1401	0.060	0.020	0.029	0.004	0.003	0.600	0.440	8.0
2500	1401	0.041	0.010	0.027	0.003	0.000	0.560	0.580	7.9
3000	1356	0.050	0.010	0.004	0.000	0.000	0.610	0.740	8.0

4.5.1.2. Akım miktarının proses verimine etkisi

Elektrokoagülasyon sistemlerine sağlanan akım miktarı elektrotlardan salınan Fe²⁺ iyonlarının miktarını ve reaksiyon hızını etkilemektedir. Akım miktarının artması elektrotlardan salınan Fe²⁺ iyonlarının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle de çözeltideki Fe(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).

Sabit NaCl konsantrasyonu (3000 mg/L) ve başlangıç pH'sında ($pH_0 = 7.5$), sırasıyla 2, 4, 6, 8, 10, 15 ve 20 A akım değerlerine karşılık elde edilen KOİ giderim verimleri (%) Şekil 4.22'de gösterilmektedir.

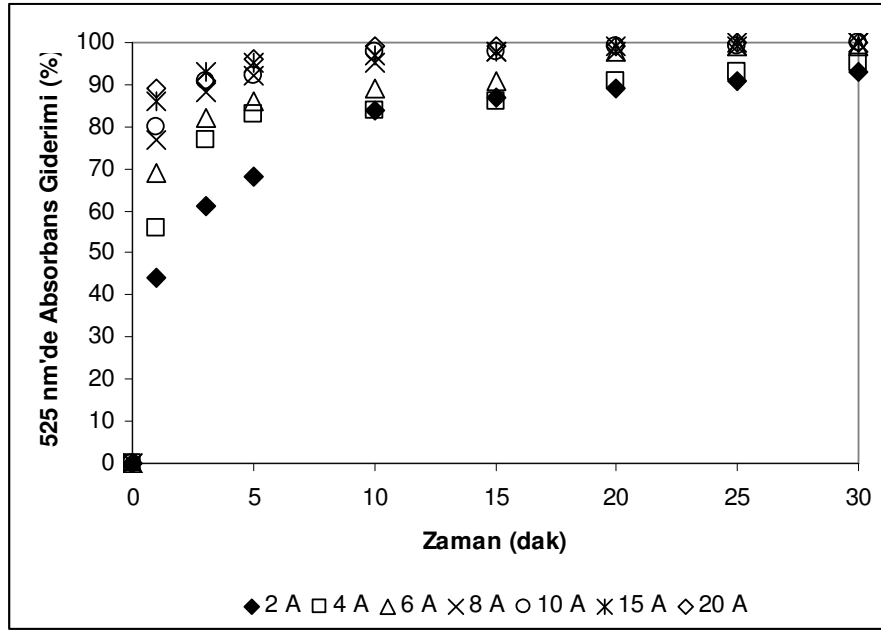


Şekil 4.22: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Akım Miktarının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($pH_0 = 7.5$, NaCl= 3000 mg/L, $t = 30$ dak, ort $KOİ_0 = 2699$ mg/L)

Şekil 4.22'den görülebileceği üzere akım miktarının artması % KOİ giderim verimlerini artırmaktadır. Ancak elektrik tüketiminin ve dolayısıyla işletme giderlerinin makul seviyelerde tutulabilmesi için optimum akım miktarının belirlenmesi gerekmektedir (Kim ve diğ., 2002; Daneshvar ve diğ., 2003; Mollah ve diğ., 2004; Golder ve diğ., 2005; Shen ve diğ., 2005; Zaroual ve diğ., 2005).

Akım miktarının KOİ ve renk giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde elde edilen KOİ ve renk giderimi 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır.

Şekil 4.23'de 30 dakika reaksiyon sırasında 2 – 20 A aralığında değişen akım değerlerinde elde edilen renk giderim verimleri (%) gösterilmektedir. Deneylerde NaCl konsantrasyonu 3000 mg/L'de , $pH_0 = 7.5$ 'de sabit tutularak, sırasıyla 2, 4, 6, 8, 10, 15 ve 20 A akım değerleri denenmiştir.



Şekil 4.23: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Akım Miktarının Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($pH_0 = 7.5$, $NaCl = 3000$ mg/L, $t = 30$ dak, ort $A_{436,0} = 0.854$ cm^{-1} , ort $A_{525,0} = 0.586$ cm^{-1} , ort $A_{620,0} = 0.274$ cm^{-1})

Şekil 4.23'den görülebileceği üzere akım miktarının artması renk giderimini artırmaktadır. Ancak 6A'den sonra akım miktarının artması renk giderimini oldukça az etkilemektedir.

Ek B'de paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde pH'nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

Tablo 4.12'de akım miktarının KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.12. Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Akım Değişiminin Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($pH_0 = 7.5$, $NaCl = 3000$ mg/L, $t = 30$ dak, ort $KOI_0 = 2699$ mg/L, ort $A_{436,0} = 0.854$ cm^{-1} , ort $A_{525,0} = 0.586$ cm^{-1} , ort $A_{620,0} = 0.274$ cm^{-1})

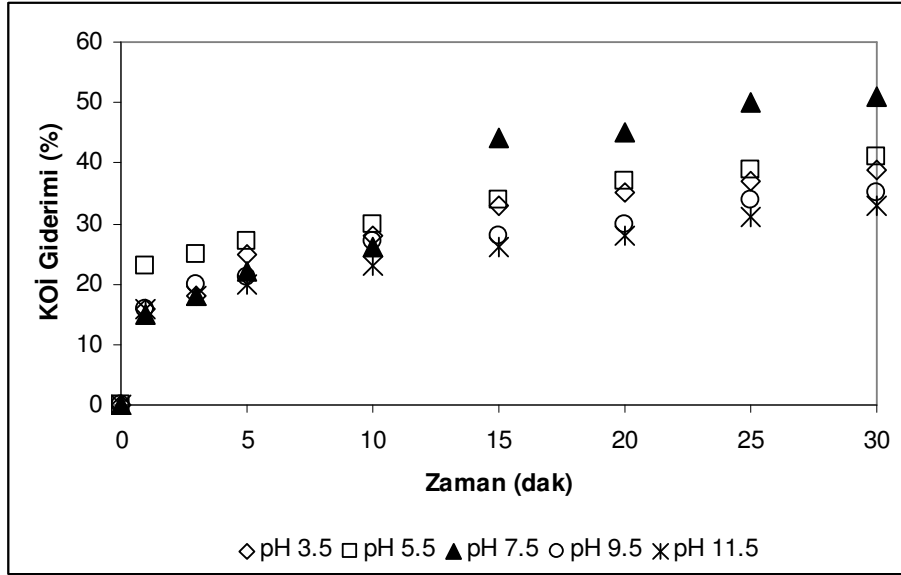
Akım (A)	KOİ (mg/L)	$k_{KOI,1}$ (dak^{-1})	$k_{KOI,2}$ (dak^{-1})	Son Renk (cm^{-1})			k_{525} (dak^{-1})	Çamur Miktarı (g/L)	Son pH
				436 nm	525 nm	620 nm			
2	1840	0.041	0.009	0.360	0.042	0.014	0.23	0,23	6.9
4	1794	0.046	0.005	0.224	0.031	0.010	0.37	0.49	7.0
6	1702	0.053	0.009	0.052	0.005	0.003	0.41	0.60	7.5
8	1487	0.048	0.016	0.024	0.002	0.001	0.52	0.65	7.8
10	1366	0.048	0.010	0.005	0.001	0.000	0.59	0.75	7.9
15	1180	0.090	0.010	0.003	0.001	0.000	0.60	0.93	7.8
20	1150	0.091	0.010	0.003	0.000	0.000	0.66	1.08	7.8

3000 mg/L NaCl konsantrasyonu ve $pH_0=7.5$ 'de yürütülen deneyler sonucunda optimum akım miktarı, daha yüksek akım değerlerinde KOİ ve renk giderimlerinde önemli gelişmeler elde edilememesi ve elektrik enerjisi tüketimi göz önüne alınarak 10 A olarak seçilmiştir.

4.5.1.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi

Genellikle ortamın pH'ı elektrokoagülasyon prosesi boyunca değişmektedir. Bu değişim elektrot materyalinin türüne ve başlangıç pH'sına bağlıdır. 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).

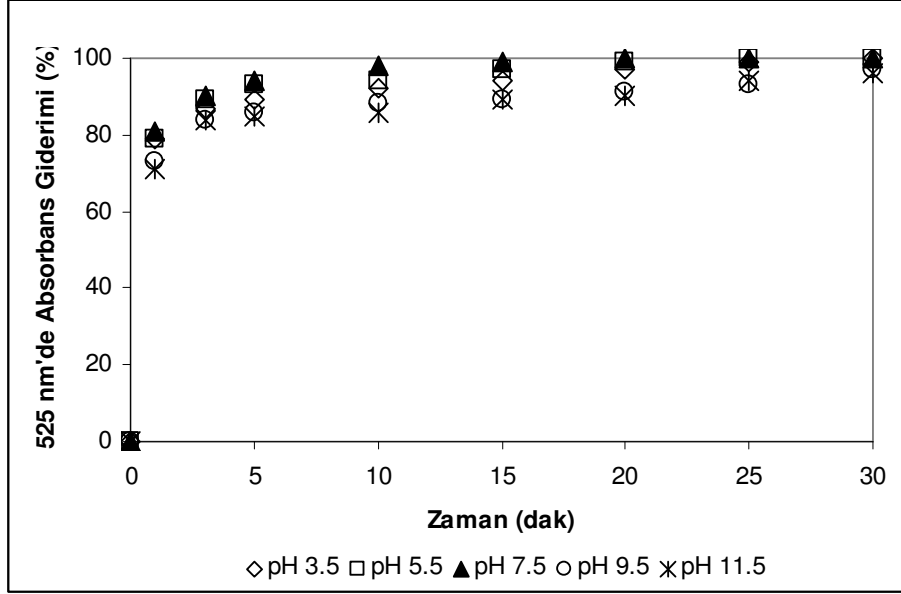
Şekil 4.24'de 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 3.5 – 11.5 aralığında değişen pH değerlerinde elde edilen KOİ giderim verimleri (%) gösterilmektedir.



Şekil 4.24: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($I=10$ A, $NaCl=3000$ mg/L, $t=30$ dak, ort $KOİ_0=2704$ mg/L)

Yukarıdaki şekilden de görülebileceği üzere KOİ giderimi pH 7.5'a kadar yavaş bir şekilde artmakta ve pH 7.5'dan sonra azalmaktadır. Maksimum giderim verimi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çöktürmesi için optimum değer olan pH 7.5'da elde edilmektedir.

Şekil 4.25'de 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 3.5 – 11.5 aralığında değişen pH değerlerinde elde edilen renk giderim verimleri (%) gösterilmektedir.

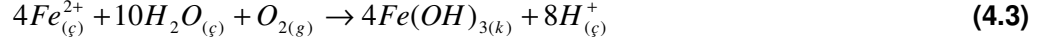


Şekil 4.25: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi (I= 10 A, NaCl=3000 mg/L, t=30 dak, ort $A_{436,0}= 0.854 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0}= 0.584 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0}= 0.275 \text{ cm}^{-1}$)

Şekil 4.25'den görülebileceği üzere renk giderimi pH 7.5'a kadar pH değişiminden etkilenmemekte ve pH 7.5'den sonra azalmaya başlamaktadır. Maksimum giderim verim pH 7.5'da elde edilmektedir.

NaCl konsantrasyonunun, akım miktarının ve başlangıç pH'sının KOİ ve renk giderimi üzerene etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneyler sonucunda sentetik asit boya banyosunun elektrokoagülasyonu için en uygun koşulların NaCl konsantrasyonu 3000 mg/L, akım miktarı 10 A ve başlangıç pH'sı 7.5 olduğu belirlenmiştir.

Elektrokoagülasyon ile KOİ giderimi Fenton prosesi ve Fe^{2+} ile koagülasyonda elde edilen KOİ giderimlerinin toplamı olarak bulunmuştur. Bu durum, aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca çözünen demir elektrotlarla gerçekleşen Fe^{2+} koagülasyonuna ve reaksiyon sırasında oluşan H_2O_2 ve dolaylı olarak Fenton reaktanının oluşmasına bağlanmaktadır (Mollah ve diğ., 2001; Oturan ve diğ., 2001; Qiang ve diğ., 2003).



Ek B'de paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde pH'nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

Tablo 4.13'de başlangıç pH'sının KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.13: Paslanmaz Çelik Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Başlangıç pH'sının Değişiminin Asit Boya Banyosu için KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (NaCl= 3000 mg/L, t= 30 dak, ort KOİ₀= 2704 mg/L, ort A_{436,0}=0.854 cm⁻¹, ort A_{525,0}= 0.584 cm⁻¹, ort A_{620,0}= 0.275 cm⁻¹)

Başlangıç pH	KOİ (mg/L)	k _{KOI,1} (dak ⁻¹)	k _{KOI,2} (dak ⁻¹)	Son Renk (cm ⁻¹)			k ₅₂₅ (dak ⁻¹)	Çamur Miktarı (g/L)	Son pH
				436 nm	525 nm	620 nm			
3.5	1628	0.057	0.008	0.086	0.002	0.001	0.46	0.27	7.2
5.5	1605	0.065	0.008	0.047	0.002	0.001	0.54	0.21	7.1
7.5	1316	0.051	0.011	0.004	0.000	0.001	0.59	0.71	8.1
9.5	1745	0.050	0.007	0.168	0.018	0.005	0.42	0.26	8.6
11.5	1824	0.046	0.007	0.176	0.024	0.005	0.39	0.59	9.1

4.5.2. Alüminyum Elektrot ile Yürütülen Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları

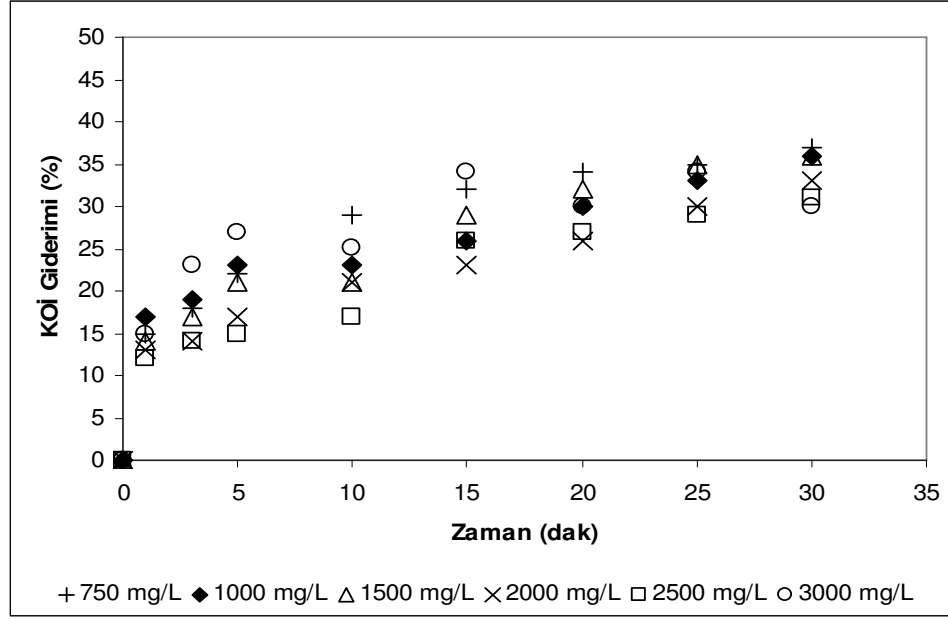
Sentetik asit boya banyosunun elektrokoagülasyon prosesi ile alüminyum elektrot kullanılarak arıtılmasında, değişken elektrolit konsantrasyonları (750 – 3000 mg/L NaCl), elektrik akımı (2.5 – 12.5 A) ve başlangıç pH (pH₀= 3.5 – 9.5) değerlerinin proses verimine etkileri incelenmiştir.

4.5.2.1. Elektrolit konsantrasyonunun proses verimine etkisi

NaCl konsantrasyonunun KOİ ve renk giderim verimi üzerine etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla sentetik asit boya banyosu elektrokoagülasyon deneyleri

ile sabit akım (10 A), başlangıç pH'sında ($pH_0 = 7.0$) ve reaksiyon süresinde ($t=30$ dak) 750 – 3000 mg/L arasında değişen NaCl konsantrasyonları ile yürütülmüştür.

Şekil 4.26'da 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 750 – 3000 mg/L aralığında değişen NaCl konsantrasyonlarında elde edilen KOİ giderim verimleri (%) gösterilmektedir. Deneylerde sırasıyla 750, 1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonları denenmiştir.



Şekil 4.26: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ Giderimi Üzerine Etkisi ($pH_0= 7.0$, $I= 10$ A, $t= 30$ dak, ort. $KOİ_0= 2700$ mg/L)

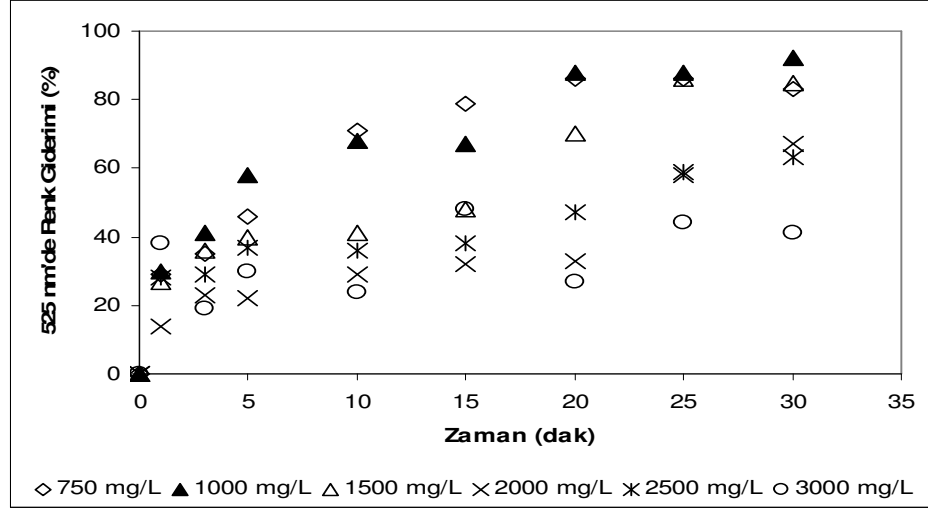
Şekil 4.26'da görülebileceği üzere NaCl konsantrasyonunun artması ile KOİ giderim verimi 750 - 1500 mg/L konsantrasyonları arasında artarken, 2000 – 3000 mg/L NaCl konsantrasyonları arasında azalmaktadır.

NaCl konsantrasyonunun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde elde edilen KOİ ve renk giderimi hız sabitleri 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır.

Şekil 4.27'de NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak gösterilmekte olan renk giderim verimleri KOİ giderimine benzer bir eğilim göstermektedir. Kim ve diğ. (2002) ve Kobyay ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmalardaki elektrolit konsantrasyonu ile KOİ ve renk giderim verimi arasındaki ilişkiye benzer olarak NaCl konsantrasyonundaki artış KOİ ve renk giderim verimi üzerine optimum NaCl konsantrasyonundan sonra negatif bir etki göstermektedir. Tekstil atıksularından organik bileşiklerin ve rengin gideriminde elektrokimyasal oksidasyon önemli bir rol

oynamakta ve bu durum iletkenlik artışı ile elektrotlar arası potansiyel farkının azalması sonucu anodik oksidasyon azalması nedeni ile proses verimindeki azalmaya bağlanmaktadır (Chen ve diğ, 2000; Scott, 1995).

Yapılan deneyler sonucunda optimum NaCl konsantrasyonu 1000 mg/L NaCl olarak seçilmiştir.



Şekil 4.27: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($pH_0= 7.0$, $I= 10$ A, $t= 30$ dak, ort. $A_{436,0}= 0.856 \text{ cm}^{-1}$, ort. $A_{525,0}= 0.583 \text{ cm}^{-1}$, ort. $A_{620,0}= 0.273 \text{ cm}^{-1}$)

Ek B'de alüminyum elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde pH'nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

Tablo 4.14'de NaCl Konsantrasyonunun KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi özetlenmektedir.

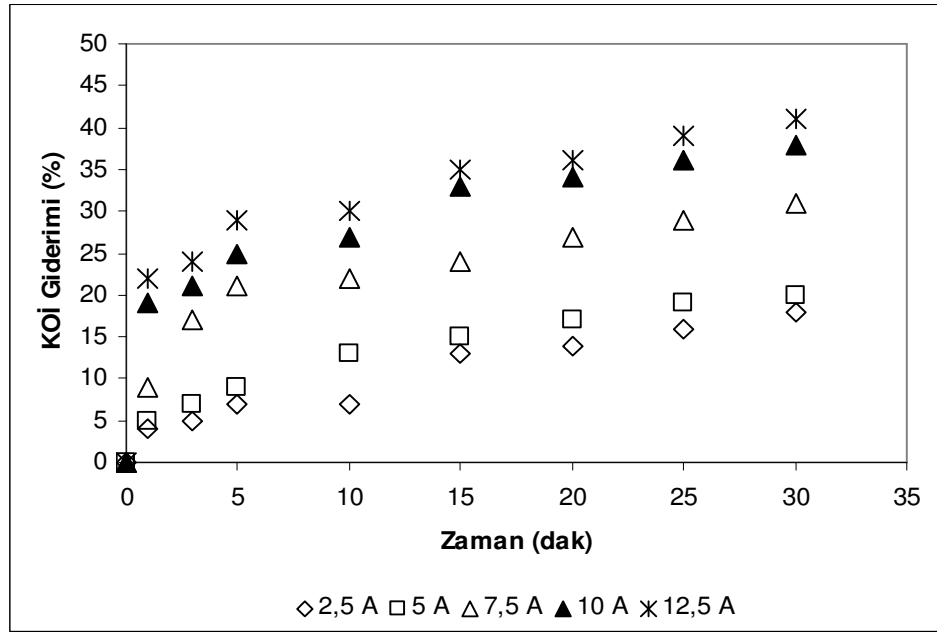
Tablo 4.14. Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için NaCl Konsantrasyonunun KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi ($pH_0= 7.0$, $I= 10$ A, $t= 30$ dak, ort $KOI_0= 2700 \text{ mg/L}$, ort $A_{436,0}=0.856 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0}= 0.583 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0}= 0.273 \text{ cm}^{-1}$)

NaCl (mg/L)	KOİ (mg/L)	$k_{KOI,1}$ (dak ⁻¹)	$k_{KOI,2}$ (dak ⁻¹)	Son Renk (cm ⁻¹)			k_{525} (dak ⁻¹)	Çamur Miktarı (gAKM/L)	Son pH
				436 nm	525 nm	620 nm			
750	1700	0.051	0.006	0.102	0.1	0.047	0.101	6.25	10.6
1000	1740	0.050	0.010	0.073	0.044	0.031	0.103	8.24	9.0
1500	1720	0.050	0.010	0.148	0.087	0.066	0.060	6.03	11.1
2000	1800	0.040	0.010	0.235	0.19	0.137	0.034	7.26	9.1
2500	1860	0.034	0.005	0.366	0.22	0.145	0.030	7.16	9.8
3000	1886	0.060	0.004	0.529	0.342	0.213	0.041	4.28	9.5

4.5.2.2. Akım Miktarının Proses Verimine Etkisi

Elektrokoagülasyon sistemlerine sağlanan akım miktarı elektrotlardan salınan Al^{3+} iyonlarının miktarını ve reaksiyon hızını etkilemektedir. Akım miktarının artması elektrotlardan salınan Al^{3+} 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).

Şekil 4.28'de 30 dakika reaksiyon süresi sonunda 2.5 – 12.5 A aralığında değişen akım değerlerinde elde edilen KOİ giderim verimleri (%) gösterilmektedir. Deneylerde NaCl konsantrasyonu 1000 mg/L'de , $pH_0= 7.0$ 'de sabit tutularak, sırasıyla 2.5, 5, 7.5, 10 ve 12.5 A akım değerleri denenmiştir.

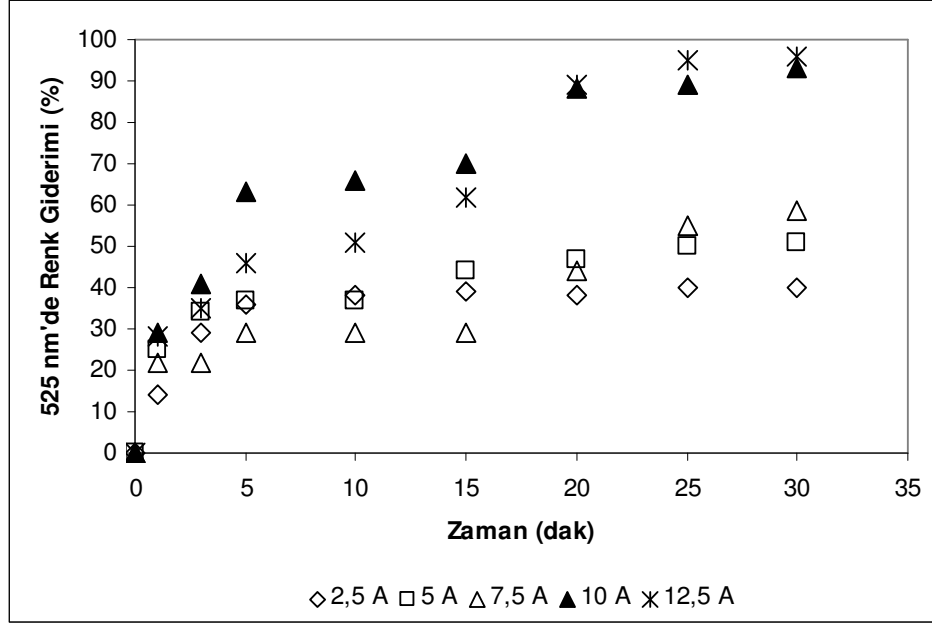


Şekil 4.28: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Akım Miktarının KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (pH₀= 7.0, NaCl=1000 mg/L, t=30 dak, ort KOİ₀= 2699 mg/L)

Şekil 4.28'den görülebileceği üzere akım miktarının artması KOİ giderimini artırmaktadır. Ancak elektrik tüketiminin ve dolayısıyla işletme giderlerinin makul seviyelerde tutulabilmesi için optimum akım miktarının belirlenmesi gerekmektedir (Daneshvar ve diğ., 2003; Shen ve diğ., 2005; Zaroual ve diğ., 2005).

Akım değişiminin KOİ ve renk giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde elde edilen KOİ ve renk giderimi hız sabitleri 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Bununla birlikte elektrokoagülasyon prosesinde elde edilen KOİ giderim hız sabitleri iki fazlı

olmasına karşın düşük akım değerlerinde belirlenen tek fazlı KOİ giderim hız sabitleri KOİ giderim veriminin düşük olmasına bağlanmaktadır.



Şekil 4.29: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Akım Miktarının Renk Giderimi Üzerine Etkisi (NaCl=1000 mg/L, t=30 dak, ort $A_{436,0}=0.856 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0}=0.585 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0}=0.274 \text{ cm}^{-1}$)

Ek B'de alüminyum elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde pH'nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

Tablo 4.15'de akım değişiminin KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.15. Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Akım Değişiminin Asit Boya Banyosu için KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (pH₀= 7.0, NaCl= 1000 mg/L, t= 30 dak, ort KOİ₀= 2699 mg/L, ort $A_{436,0}=0.856 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0}=0.585 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0}=0.274 \text{ cm}^{-1}$)

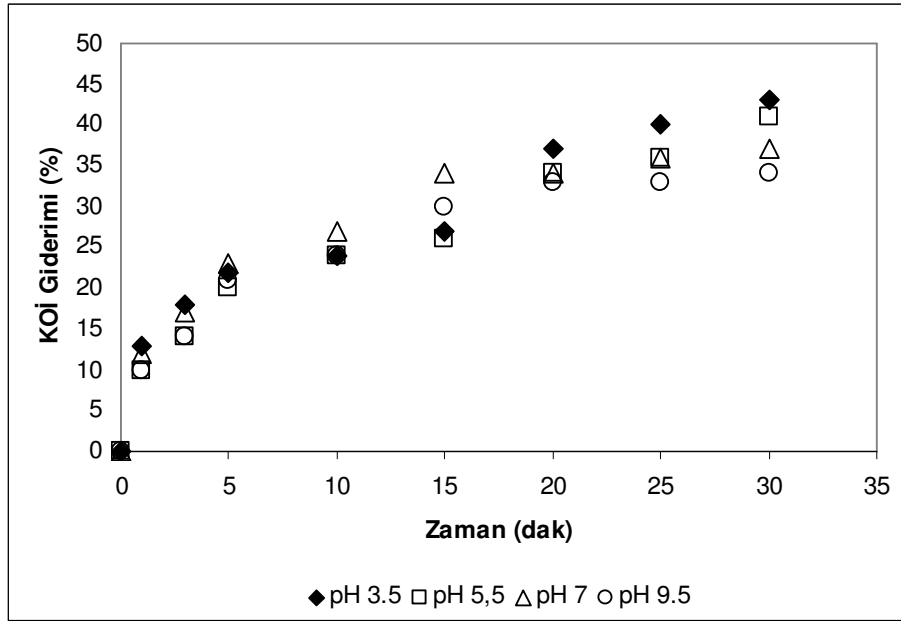
Akım (A)	KOİ (mg/L)	$k_{\text{KOI},1}$ (dak ⁻¹)	$k_{\text{KOI},2}$ (dak ⁻¹)	Son Renk (cm ⁻¹)			k_{525} (dak ⁻¹)	Çamur Miktarı (gAKM/L)	Son pH
				436 nm	525 nm	620 nm			
2.5	2200	0.010	-	0,502	0.35	0.11	0.089	1.83	9.8
5.0	2160	0.010	-	0.419	0.29	0.122	0.084	3.47	9.0
7.5	1870	0.044	0.006	0.252	0.15	0.107	0.070	7.26	9.8
10.0	1672	0.060	0.010	0.064	0.041	0.023	0.084	8.32	8.1
12.5	1578	0.070	0.010	0.052	0.021	0.019	0.110	10.42	9.9

4.5.2.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi

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;

Kobyay ve dię., 2003). Asidik Őartlardaki pH artışı katotlardaki hidrojen oluŐumuna (denklem 2.46), Al^{3+} iyonlarının diğer anyonlarla oluŐturduęu okeltiller, H^+ açığa çıkan reaksiyonlarda dengenin sola kayması ve hidrojen kabarcıklanmasında CO_2 açığa çıkmasına bağlanmaktadır. Alkali koŐullarda ozeltide meydana gelen pH dűŐmesi ise anot yakınındaki $Al(OH)_3$ oluŐumu ile pH'da dűŐmeye yol açan H^+ açığa çıkması, oksijen oluŐumu ve $Al(OH)_3$ 'in OH^- ile reaksiyona girmesi sonucu $Al(OH)_4^-$ gibi hidroksit okeltilerinin oluŐumuna bağlanmaktadır (Chen ve dię., 2000).

Őekil 4.30'da 30 dakika reaksiyon sűresi sonunda 3.5 – 9.5 aralıęında deęiŐen pH deęerlerinde elde edilen KOİ giderim verimleri (%) gűsterilmektedir.



Őekil 4.30: Alűminyum Elektrotlu Elektrokoagűlasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için BaŐlangıç pH'sının KOİ Giderimi űzerine Etkisi (I= 10 A, NaCl=1000 mg/L, t=30 dak, ort KOİ₀ =2708 mg/L)

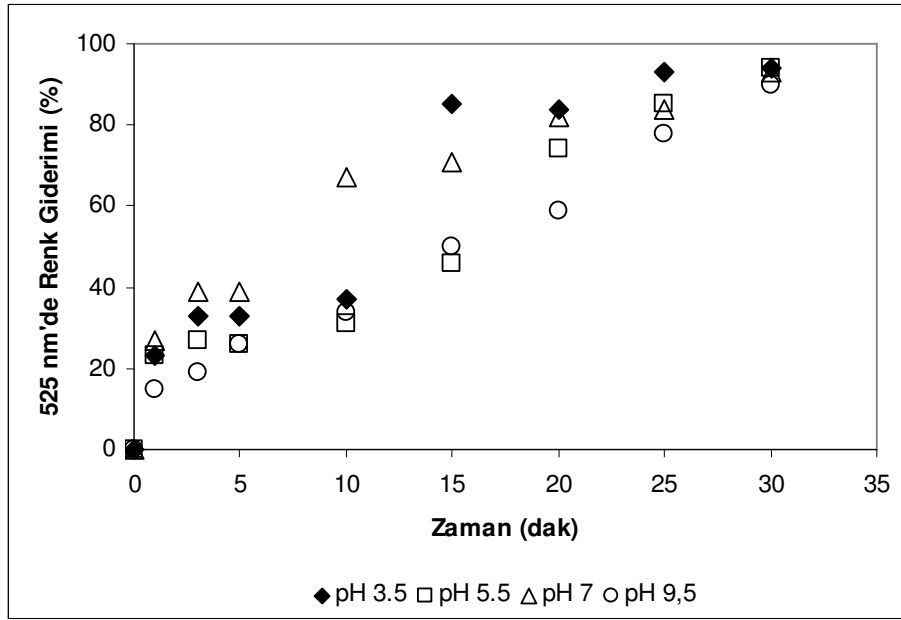
Őekil 4.30'da gűsterilmekte olduęu űzere baŐlangıç pH<6 olduęu zaman KOİ giderim verimi űnemli ۆlűde azalmazken, baŐlangıç pH>6 olduęunda ise KOİ giderim verimi azalmaktadır. Can ve dię (2005) ve Kobyay ve dię (2003) tarafından yapılan çalıŐmalarda alűminyum elektrotlar ile EK'da pH>6 olduęunda KOİ giderim veriminin dűŐtűęű belirtilmektedir.

Őekil 4.31'de 30 dakika reaksiyon sűresi sonunda 3.5 – 9.5 aralıęında deęiŐen pH deęerlerinde elde edilen renk giderim verimleri (%) gűsterilmektedir.

Őekil 4.31'den gűrűlebileceęi űzere baŐlangıç pH'sının renk giderim verimi űzerine űnemli bir etkisi bulunmamakla birlikte baŐlangıç pH'sının artışı ile renk giderim verimi azalmaktadır. Maksimum giderim verimi pH 3.5'da elde edilmektedir.

Literatürde konu ile ilgili yapılmış daha önceki çalışmalarda başlangıç pH'sı 4 - 9 aralığında renk giderimi verimi üzerine önemli bir etkisi bulunmadığı ancak başlangıç pH'sı 10 – 12 aralığında renk giderim veriminin önemli ölçüde azaldığı belirtilmektedir (Eilen ve diğ., 1984; Kim ve diğ., 2002).

NaCl konsantrasyonunun, akım miktarının ve başlangıç pH'sının KOİ ve renk giderimi üzerene etkilerinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneyler sonucunda sentetik asit boya banyosunun alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyonu için en uygun koşulların NaCl konsantrasyonu 1000 mg/L, akım miktarı 10 A ve başlangıç pH'sı 3.5 olduğu belirlenmiştir.

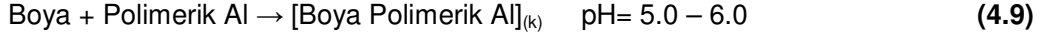


Şekil 4.31: Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Asit Boya Banyosu için Başlangıç pH'sının Renk Giderimi Üzerine Etkisi (I= 10 A, NaCl=1000 mg/L, t=30 dak, ort $A_{436,0} = 0.857 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 0.589 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.275 \text{ cm}^{-1}$)

Alüminyum elektrotlar kullanılarak EK ile üretilen alüminyum iyonları, pH'ya bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturmaktadır. Bu kompleksler pH 4 – 7 aralığında polimerize olma eğilimindedir. Birçok monomerik ve polimerik alüminyum türleri ortaya çıkmaktadır. En çok bilinen monomerik türler; $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ve en çok bilinen polimerik türler; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{12}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 'dir. Değişik türlerin oluşma oranları renk giderme prosesinde önemli bir rol oynamaktadır. Boya molekülleri ve hidroliz ürünleri arasında, mevcut iyon çeşidine ve ortamın pH'sına bağlı olarak bunların oranları arasında aynı zamanda birkaç etkileşme mekanizması mümkün olmaktadır. Son yıllarda var olduğu düşünülen asıl etkileşme mekanizması farklı pH aralıkları için çökelme ve adsorpsiyon olduğu ifade edilmektedir. Düşük pH

aralığında (pH<6.5) flokülasyon ile çökeltme ile renk giderimi gerçekleşmektedir (Gürses ve diğ., 2002;Rebhun ve Lurie, 2003).

Çökeltme:



Ek B’de alüminyum elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesinde pH’nın zamanla değişimi gösterilmektedir.

Tablo 4.16’da başlangıç pH’sının KOİ ve renk giderimi üzerine etkisi özetlenmektedir.

Tablo 4.16. Alüminyum Elektrotlu Elektrokoagülasyon Prosesinde Başlangıç pH’sının Değişiminin Asit Boya Banyosu için KOİ ve Renk Giderimi Üzerine Etkisi (NaCl= 1000 mg/L, t= 30 dak, ort KOİ₀= 2708 mg/L, ort A_{436,0}=0.857 cm⁻¹, ort A_{525,0}= 0.589 cm⁻¹, ort A_{620,0}= 0.275 cm⁻¹)

Başlangıç pH	KOİ (mg/L)	k _{KOI,1} (dak ⁻¹)	k _{KOI,2} (dak ⁻¹)	Son Renk (cm ⁻¹)			k ₅₂₅ (dak ⁻¹)	Çamur Miktarı (gAKM/L)	Son pH
				436 nm	525 nm	620 nm			
3.5	1550	0.051	0.016	0.039	0.035	0.017	0.120	7.5	6.5
5.5	1585	0.041	0.012	0.058	0.037	0.024	0.084	7.5	9.0
7.0	1693	0.047	0.008	0.067	0.041	0.023	0.082	8.2	7.9
9.5	1801	0.043	0.006	0.077	0.062	0.046	0.041	8.5	8.8

4.6. Ham Asit Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi İle Ön Arıtılmış Asit Boya Banyosunun Biyolojik Arıtılabilirlik Deney Sonuçları

Literatürde boyarmadde oksidasyonunun biyolojik arıtılabilirlik üzerine etkileri üzerine yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Arslan – Alaton (2003) tarafından yapılan çalışmada reaktif boyarmaddelerin ozonlama prosesi ile ön oksidasyonun biyolojik arıtılabilirliği artırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Gökçen ve Özbelge (2005) tarafından yapılan çalışmada asit boyarmaddelerin ozonlama ile oksidasyonu sonucu oluşan ürünlerin biyolojik bozunmayı artırdığı bulunmuştur. Rodrigex ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada ise tekstil atıksularının foto-fenton prosesi ile ön arıtımının biyolojik arıtılabilirlik üzerine etkileri incelenmiş ve ön arıtıma tabi tutulan tekstil atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliğinin foto-fenton prosesi ile geliştirilemediği bulunmuştur.

Tablo 4.17, hacimsel olarak % 50 oranında ham ve elektrokoagülasyon ile ön arıtılmış (paslanmaz çelik elektrodları ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon için deneysel koşullar: ilk pH= 7.5; uygulanan akım= 10 A; NaCl konsantrasyonu= 3000 mg/L; alüminyum elektrodları ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon için deneysel koşullar: ilk pH= 3.5; uygulanan akım= 10 A; NaCl konsantrasyonu= 1000 mg/L) sentetik asit boya banyo atıksuyu + % 50 oranında da sentetik evsel atıksu (giriş KOİ = 500 mg/L) içeren boyahane atıksuyu karışımı için elde edilen biyolojik KOİ giderim verimleri aktif çamur ile biyolojik arıtma koşulları ile birlikte verilmiştir. Tablodan anlaşılacağı üzere, ham boyahane atıksuyu ve paslanmaz çelik (304 SS) elektrodlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyona maruz kalan asit boya banyo atıksuyu içeren boyahane atıksu karışımı için KOİ giderim verimi sadece % 56 iken alüminyum elektrodlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyona maruz kalan asit boya banyo atıksuyu içeren boyahane atıksu karışımı için bu giderim verimi % 73'e yükselmiştir. Başka bir deyişle, ham, paslanmaz çelik elektrodlu elektrokoagülasyon ve alüminyum elektrodlu elektrokoagülasyona maruz kalan sentetik asit boya banyo atıksuyu için sırası ile % 52, % 56 ve % 73 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ayrıca paslanmaz çelik elektrodlu elektrokoagülasyon ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş asit boya banyosunun biyolojik arıtma sonucunda KOİ giderim verimi % 51'den % 78'e yükselirken alüminyum elektrodlu elektrokoagülasyon için KOİ giderim verimi % 43'den % 85'e yükselmiştir. Alüminyum elektrodlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneylerinde paslanmaz çelik elektrodlarla yapılan elektrokoagülasyon göre daha iyi sonuç (KOİ giderimi) elde edilmesinin sebebi olarak sadece faz transferi yolu ile asit boya banyosu bileşenlerini gideren alüminyum elektrokoagülasyon prosesinin, boyar madde ve yardımcı kimyasallarını gerek ayrıştırarak (oksidasyon) gerekse faz transferi yolu ile gideren paslanmaz çelik elektrodları ile elektrokoagülasyonuna göre biyolojik olarak daha kolay ayrışan ön arıtılmış bir atıksu karışımı oluşturduğu gösterilebilir.

Tablo 4.17. Ham Asit Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi İle Ön Arıtılmış Asit Boya Banyosunun Biyolojik Arıtma Sonuçları

	F/M (KOİ _o /UAKM)	UAKM (mg/L)	KOİ _o (mg/L)	KOİ (mg/L)	Asit Boya Banyosu için KOİ Giderimi (%)
Ham Asit Boya Banyosu	0.193	4710	910	195	52
Elektrokoagülasyon (Çelik elektrod, ön arıtma koşulları: pH _o =7.5; I=10 A; NaCl=3000 mg/L; t=30 dak, V _r =1500 mL)	0.194	4730	920	185	56
Elektrokoagülasyon (Alüminyum elektrod, ön arıtma koşulları: pH _o =3.5; I=10 A; NaCl=1000 mg/L; t=30 dak, V _r =1500 mL)	0.194	4750	925	113	73

4.7. Sentetik Asit Boya Banyosunun Kimyasal Ön Arıtımı İçin Elektrik Enerjisi Sarfiyatlarının Hesaplanması

H₂O₂/UV-C oksidasyonu, ozonlama ve elektrokoagülasyon prosesleri enerji tüketen proseslerdir ve bu proseslerin işletme maliyetinin başlıca bileşeni elektrik enerjisi maliyetidir. Bu proseslerin uygulanabilirliğini belirlemek amacı ile Bolton ve diğ., (CCOT, 1995) tarafından atıksuyun birim hacmi başına birim kütle (M) giderimi elde etmek için tüketilen elektrik enerjisini (EE/M) ve 1. dereceden kinetik gösteren proseslerde % 90 renk giderimi elde etmek için tüketilen elektrik enerjisini (EE/O) belirlemek için geliştirilen formüle göre elektrik enerjisi sarfiyatları hesaplanmıştır.

Tablo 4.18'de seçilen proseslerin elektrik enerjisi sarfiyatları açısından değerlendirilmeleri gösterilmektedir.

Tablo 4.18'de gösterilmekte olan sonuçlara göre renk giderimi için gerekli elektrik enerjisi tüketimi (EE/O) sadece çelik elektrotlar ile EK prosesinde ekonomik uygulanabilirlik açısından kritik değer (10 kWh/m³) altına düşmektedir. Ayrıca KOİ ve renk giderim hız sabitleri değerlendirildiğinde çelik elektrotlar ile EK prosesi diğer

proseslere göre zamanla daha hızlı bir giderim sağlamaktadır. Ancak seçilen proseslerin hiçbiri KOİ giderimi açısından (EE/M) ekonomik olarak uygulanabilir bulunmamıştır.

Tablo 4.18. Seçilen Proseslerin Elektrik Enerjisi Sarfiyatları Açısından Karşılaştırılmaları

Aritma Prosesi	$k_{KOI,1}$ (dak^{-1})	$k_{KOI,2}$ (dak^{-1})	k_{525} (dak^{-1})	EE/M (kWh/kg KOİ)	EE/O (kWh/m³)
Ozonlama (pH ₀ =3.4; O ₃ Dozu=3000 mg/saat, t=60 dak; V _r =800 mL)	0.040	0.004	0.210	42.0	13.0
H₂O₂/UV-C oksidasyonu (pH ₀ =3.5; H ₂ O ₂ =125 mM; P=40 W; t=120 dak, V _r =1900 mL)	0.005	-	0.045	84.0	18.0
Elektrokoagülasyon (çelik elektrod, pH ₀ =7.5; I=10 A; NaCl=3000 mg/L; t=30 dak, V _r =1500 mL)	0.051	0.011	0.590	24.0	4.0
Elektrokoagülasyon (Alüminyum elektrod, pH ₀ =3.5; I=10 A; NaCl=1000 mg/L; t=30 dak, V _r =1500 mL)	0.051	0.016	0.120	48.1	33.6

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, sentetik asit boya banyosu atıksularının koagülasyon - flokülasyon; ozonlama; Fenton ve H₂O₂/UV-C gibi ileri oksidasyon prosesleri ve elektrokoagülasyon prosesi ile ön arıtılabilirliği ve bu proseslerin asit boya banyosu atıksularının arıtılmasında performansları (KOİ ve renk giderimi ve çamur miktarı açısından) incelenmiştir. Ayrıca ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri ve elektrokoagülasyon prosesi elektrik enerjisi gereksinimleri açısından da değerlendirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında sentetik asit boya banyosu ve yürütülen deneyler sonucunda seçilen en verimli prosesin biyolojik arıtılabilirliği değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler çerçevesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

5.1. Koagülasyon – Flokülasyon Prosesi

Koagülasyon – flokülasyon deneyleri sonunda denenen koagülan maddeler arasında en iyi giderim verimleri (% 17 KOİ giderimi, 525 nm'de % 57 renk giderimi) ve en az çamur miktarı (0.90 gAKM/L) demir (II) sülfat ile elde edilmiştir. Ancak elde edilen tüm sonuçlar göz önüne alındığında, sentetik asit boya banyosunun koagülasyon – flokülasyon yöntemi ile ön arıtımının yetersiz olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum, asit boya banyosu bileşenlerinin yüksek çözünürlüğü, düşük molekül ağırlığı (≤ 1000 g/mol), polaritesine ve boya banyosunun hazırlanmasında kullanılan yardımcı kimyasalların koagülanlar ile kompleks oluşturarak çökmeyi engellemesine bağlanmaktadır. Yardımcı kimyasalların etkisi sentetik boya banyoları ve gerçek tekstil atıksuları ile yapılan çalışmalardaki giderim verimleri arasında önemli farklar olması ile desteklenmektedir (Kang ve Chang, 1997; Joo ve diğ., 2005). Ayrıca Ek A'da gösterilmekte olan sadece boyarmaddelerden hazırlanan boya çözeltisi ile yürütülen koagülasyon – flokülasyon deneylerinde elde edilen nispeten yüksek yüksek giderim verimleri de bu düşüncüyü desteklemektedir.

5.2. Ozonlama Prosesi

Ozonlama deneyi, ilk KOİ değeri köpük kırıcı ilavesi nedeni ile 2900 mg/L'ye yükselmiş olan sentetik asit boya banyosu ile $pH_0 = 3.4$, ozon dozu = 3000 mg/saat, $t = 60$ dak. koşulları ile gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda; KOİ giderimi % 39 ve KOİ giderim hız sabitleri 0.040 ($k_{KOI,1}$) dak^{-1} ve 0.004 ($k_{KOI,2}$) dak^{-1} olarak bulunurken; 525 nm'de renk giderimi % 90 ve renk giderim hız sabiti (k_{525}) 0.210 dak^{-1} olarak bulunmuştur. Sentetik asit boya banyosunun ile ozonlama prosesi ile ön arıtımının renk giderimi açısından oldukça etkili olduğu ancak KOİ giderimi açısından nispeten yetersiz olduğu düşünülmektedir. Asidik koşullar altında ozonun, boyarmaddelerden kaynaklanan rengin gideriminde oldukça etkili olması kromofor grupların konjuge çift bağlarına seçici olarak etki etmesine bağlanmaktadır. Ancak özellikle yüksek KOİ içeriğine sahip atıksular söz konusu olduğunda KOİ giderimi; KOİ içeriğine pozitif etki eden renksiz oksidasyon ürünlerinin oluşumu nedeniyle renk giderimi kadar yüksek olmamaktadır (Gökçen ve Özbelge, 2005; Muthukumar ve diğ., 2004).

5.3. H₂O₂/UV-C Prosesi

H₂O₂/UV-C oksidasyonu, $pH_0 = 3.5$, H₂O₂ = 125 mM, P = 40 W, $t = 120$ dak koşullarında gerçekleştirilmiş ve % 43 KOİ giderimi ve 525 nm'de % 95 renk giderimi elde edilmiştir. Sentetik asit boya banyosunun H₂O₂/UV-C prosesi ile ön arıtımı KOİ ve renk giderimi açısından etkili olmakta ancak H₂O₂/UV-C oksidasyonunun, KOİ ($k_{KOI} = 0.005$ dak^{-1}) ve renk giderimi ($k_{525} = 0.045$ dak^{-1}) hız sabitlerinin nispeten düşük olması % 43 KOİ giderimi ve % 95 renk giderimi elde etmek için gerekli reaksiyon süresinin ve elektrik enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Bu durum da H₂O₂/UV-C prosesinin pratikte uygulanabilirliğini ortadan kaldırmaktadır.

5.4. Fenton Prosesi

Sentetik asit boya banyosunun Fenton oksidasyonu ile ön arıtımı pH 3.4'te için maksimum KOİ ve renk giderim verimini sağlayan optimum başlangıç Fe²⁺ dozu 6 mM, optimum başlangıç H₂O₂ dozu 30 mM olarak elde edilmiştir ve bu dozlarda Fe²⁺:H₂O₂ molar oranı 1:5 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın proses verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen deneylerde, sıcaklığın 10 °C'den 50°C'ye yükselmesi ile KOİ giderim verimi %22'den %33'e yükselirken 525 nm'de renk giderim verimi ise %86'dan %96'ya yükselmiştir. Sentetik asit boya banyosunun

Fenton oksidasyonu ile ön arıtımında KOİ giderimine nazaran daha yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin giderimi, KOİ giderimine göre oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Bu durum stabil ara ürünlerin oksidasyonu için daha uzun süre gerekmesine bağlanmaktadır (Kang ve Chang, 1997 ; Kim ve diğ., 2004).

5.5. Elektrokoagülasyon Prosesi

5.5.1. Çelik Elektrot Kullanılan Elektrokoagülasyon Prosesi

Sentetik asit boya banyosunun paslanmaz çelik elektrotlar ile elektrokoagülasyonu için en uygun koşulların NaCl konsantrasyonu 3000 mg/L, akım miktarı 10 A ve başlangıç pH'sının 7.5 olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda KOİ giderim verimi %51, renk giderim verimi %100 olarak bulunmuştur. KOİ ve renk giderim hız sabitleri ise sırasıyla 0.051 ($k_{KOİ,1}$), 0.011 ($k_{KOİ,2}$) ve 0.590 (k_{525}) dak^{-1} olarak hesaplanmıştır. Elektrokoagülasyon ile KOİ giderimi Fenton prosesi ve Fe^{2+} ile koagülasyonda elde edilen KOİ giderimlerinin toplamı olarak bulunmuştur.

5.5.2. Alüminyum Elektrotlar Kullanılan Elektrokoagülasyon Prosesi

Sentetik asit boya banyosunun alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyonu için en uygun koşulların; NaCl konsantrasyonu 1000 mg/L, akım miktarı 10 A ve başlangıç pH'sının 3.5 olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda KOİ giderim veriminin %43, KOİ giderim hız sabitlerinin ise 0.051($k_{KOİ,1}$) ve 0.016 ($k_{KOİ,2}$) dak^{-1} olduğu, renk giderim veriminin %94, renk giderim hız sabitinin ise 0.12 (k_{525}) dak^{-1} olduğu belirlenmiştir. Alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyonda etkili giderim mekanizması ise optimum başlangıç pH'sının <6.5 olması nedeni ile çökeltme olduğu düşünülmektedir.

5.6. Ham Asit Boya Banyosu ve Elektrokoagülasyon Prosesi İle Ön Arıtılmış Asit Boya Banyosunun Biyolojik Arıtılabilirliği

Biyolojik arıtılabilirlik deney sonuçları elektrokoagülasyon ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş asit boya banyosunun biyolojik arıtılabilirliğinde ham asit boya banyosuna göre gelişme elde edildiğini göstermektedir. Ham asit boya banyosunun biyolojik arıtma sonucunda KOİ konsantrasyonu 195 mg/L'ye, paslanmaz çelik elektrotlarla elektrokoagülasyon ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş asit boya banyosunun biyolojik arıtma sonucunda KOİ konsantrasyonu 185 mg/L'ye, alüminyum elektrotlu

elektrokoagülasyon ile ön arıtımı gerçekleştirilmiş asit boya banyosunun biyolojik arıtma sonucunda KOİ konsantrasyonu 113 mg/L'ye düşmüştür.

5.7. Proseslerin Çamur Oluşumu ve Elektrik Enerjisi Tüketimi Açısından Karşılaştırılması

Sentetik asit boya banyosunun ön arıtılabilirliği için araştırılan prosesler içerisinde çelik elektrodlar ile elektrokoagülasyonun KOİ ve renk giderimi açısından en etkili proses olduğu belirlenmiştir. Ozonlama, H₂O₂/UV-C ve Fenton prosesleri ile yüksek renk giderim verimleri elde edilmesine rağmen bu proseslerin KOİ giderim verimleri çelik elektrodlar ile elektrokoagülasyona göre daha düşük kalmaktadır. Renk giderimi için gerekli elektrik enerjisi tüketimi sadece çelik elektrodlar ile elektrokoagülasyon prosesinde ekonomik uygulanabilirlik açısından kritik değerin (10 kWh/m³) altına düşmektedir. Ayrıca elektrokoagülasyon süresince üretilen Fe(OH)₃ çamuru (710 mg/L), demir (II) ile koagülasyon (1290 mg/L) ve Fenton oksidasyonu (1930 mg/L) sırasında üretilen Fe(OH)₃ çamur miktarından oldukça düşüktür.

Asit boyarmaddeler ile naylon boyama yapan bir boyahane için boyama prosesinden kaynaklanan atıksu akımının (KOİ= 2700 mg/L, debi= 500 m³/gün) ayrılarak paslanmaz çelik elektrotlu elektrokoagülasyon prosesi ile ön arıtımının ardından genel atıksu akımı (KOİ= 500 mg/L, debi= 2000 m³/gün) ile birleştirilerek biyolojik arıtmaya tabi tutulması durumunda elektrokoagülasyon uygulaması ile biyolojik arıtmaya giren atıksuyun KOİ yükü % 33 oranında azaltılabilmekte ve böylece biyolojik arıtma sonucunda İSKİ kanala deşarj standartı ve de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği alıcı ortam deşarj standartı sağlanabilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aleboyeh, A., Aleboyeh H., and Moussa, Y.**, 2002. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes and Pigments*, **57**, 67-75.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta R.**, 1999. Advanced oxidation processes (AOP's) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, **53(1)**, 51 – 59.
- Arslan, I. and Balcioglu, I.A.**, 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study, *Dyes and Pigments*, **43**, 95–108
- Arslan-Alaton, I., Balcioglu, I. and Bahnemann, D.**, 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, **36**, 1143-1154.
- Arslan-Alaton, İ**, 2003. The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates. *Chemosphere*, **51**, 825 – 833.
- Arslan-Alaton, I. and Teksoy, S.**, 2005. Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments*, Baskıda.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. and Nejmeddine A.**, 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 461–470.
- Awad, H.S. and Galwa, N.A.**, 2005. Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors, *Chemosphere*, **61**, 1327–1335.
- APHA-AWWA-WPCF**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. *American Public Health Association*, Washington DC

- Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Campos, E., Palomar-Pardave, M. and Romero-Romo, M.,** 2003. A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, **67**, 657–663.
- 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 İnanıcı, Y.,** 1990. Boyarmadde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Behnajady, M.A. and Modirshahla, N.,** 2006. Kinetic modeling on photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor. *Chemosphere*, **62**, 1543 – 1548.
- Bejankiwar, R.S., Lokesh, K.S., Halappa, T.P., Gowda, and Asce, M.,** 2003. Electrochemical pretreatment of wastewater from color photograph processing unit. *Journal of Environmental Engineering*, **129(11)**, 1061 – 1063.
- Benfield, L.D., Judkins, J.J.Jr. and Weand, L.B.,** 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Pretice-Hall, Inc., Endlewood Cliffs, New Jersey.
- Beydilli, M.İ., Pavlostathis, S.G., and Tincher, W.C.,** 1998. Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Science and Technology*, **38 (4-5)**, 225 – 232.
- 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 Dekker Inc.
- Blus, K.,** 1999. Synthesis and properties of diazo acid dyes. *Dyes and Pigments*, **43**, 183 – 188.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W. and Tolman, C.A.,** 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation Technologies for both electric- and solar-driven systems- (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **73(4)**, 627 – 637.
- Bozarslan, G., Çelebi, S.K. and Şengül, F.,** 1997. Characterization and treatability studies of cigarette industry wastewaters: A case study *Water Science and Technology*, **36**, 69 – 74.

- Buckley, C.A.**, 1992. Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents. *Water Science and Technology*, **25 (10)**, 203 – 209.
- Burkinshaw, S.M. and Bahojb-Allafan, B.**, 2004. The development of a metal free, tannic acid-based aftertreatment for nylon 6,6 dyed with acid dyes. Part 4: Tannic acid, *Dyes and Pigments*, **6**, 159 – 172.
- Calgon Carbon Oxidation Technologies (CCOT)**, 1995. *The AOP Handbook*, CCTO, Markham, Ontario, Canada.
- 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.
- 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.
- Chen, X., Chen, G. and Yue, P.L.**, 2000. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of Applied Electrochemistry*, **126**, 858 – 863.
- Chen, X., Chen, G. and Yue, P.L.**, 2002. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chemical Engineering Science*, **57**, 2449 – 2455.
- Ciardelli, G. and Ranieri, N.**, 2001. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research*, **35**, 567 – 572.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H.A. and Kasiri, M.B.**, 2004. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, **B112**, 55–62.
- Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H. and Tizpar, A.**, 2003. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, **31**, 153 - 162.

- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A. and Djafarzadeh, N.**, 2005. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, Baskida
- 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.
- Eilen, A.V., Dale, A.C., Arild, S.E. and Egil, T.G.**, 1984. Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, **18(11)**, 1355 – 1360.
- EPA**, 1993. Electro-pure alternating current electrocoagulation. Emerging Technol. Summary, EPA-540/S-93/504, Washington.
- EPA**, 1996. Manual best management practices for pollution prevention in textile industry, US Environment Protection Agency, EPA-625/R-96/004, Washington.
- EPA**, 1998. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, *CERI U.S. Government Printing Office, Ohio, US*, pp. 2-1, 2-2.
- Fan, Q., Hoskote, S. and Hou, Y.**, 2004. Reduction of colorants in nylon flock dyeing effluent. *Journal of Hazardous Materials*, **B112**, 123–131.
- Feng, C., Sugiura, N., Shimada, S. and Maekawa, T.**, 2003. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. *Journal of Hazardous Materials*, **B103**, 65–78.
- Feng, C., Sugiura, N. and Maekawa T.**, 2004. Performance of two new electrochemical treatment Systems for wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health*, **A39**, No. 9, 2533–2543.
- 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.
- Flaherty, J.R. and Huang C.P.**, 1992. Batch and continuous flow application Fenton's reagent and Fenton- like chemistry for the treatment refractory of textile wastewaters. Proceeding of the Second International Symposium Chemical Oxidation, Vol. 2, 112 – 131.

- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., and Yamasmit, N.,** 2004. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal*, **21**, 213 – 220.
- 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.
- Galindo, C. and Kalt, A.,** 1998. UV/H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes and Pigments*, **40**, 27–35.
- Glaze, W.H. and Kang, J-W.,** 1989. Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **28(11)**, 1580 – 1587.
- Ge, J., Qu, J., Lei, P. and Liu, H.,** 2004. New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purification Technology*, **36**, 33–39.
- Georgiou D., Melidis P., Aivasidis A. and Gimouhopoulos K.,** 2002. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Dyes and Pigments*, **52**, 69- 78.
- Germirli, F., Tünay, O. and Orhon, D.,** 1990. An overview of the textile industry in Turkey-Pollution profiles and treatability characteristics. *Water Science and Technology*, **22(9)**, 265 – 274.
- Germirli, F.,** 1986. Physical – chemical systems for treatment of textile dyeing wastewaters, *Yüksek Lisans tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Glaze, W.H.** 1987. Drinking-water treatment with ozone, *Environmental Science and Technology*, **21**, 224-230.
- Gob, S., Oliveros, E., Bossmann, S.H., Braun, A.M., Nascimento, C.A.O. and Guardani, R.,** 2001. Optimal experimental design and artificial neural Networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water Science and Technology*, **44(5)**, 339 – 345.
- 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.

- Gregor, K.H.**, 1994. Oxidative decolorization of textile wastewater with advanced oxidation processes in *Chemical Oxidation Technologies for Nineties*, Vol. 2. Technomic Publishing Co. Inc.
- Gökçen, F and Özbelge, T.A.**, 2005. Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in Acid Red 151 solutions and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*, **114**, 99 – 104.
- Göknil, H., Toröz, İ., Çimşit, Y.**, 1984. Endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama esasları projesi – Tekstil Endüstrisi. İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, İstanbul.
- Gürses A., Yalçın M., ve Doğar C.**, 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Management*, **22**, 491 – 499.
- Huang, C.P., Chengdi, D. And Zhonghung, T.**, (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, **13(5-7)**, 361 – 377.
- Ibanez, J.G., Singh, M.M. and Szafran, Z.**, 1998. laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4. color removal of simulated wastewater by electrocoagulation – electroflotation. *Journal of Chemical Education*, **75**, 1040 – 1051.
- ISO**, 1986. Water quality. Determination of chemical oxygen demand. Ref. Nr. ISO 6060.
- ISO**, 1986. Water Quality - Oxygen Demand Inhibition Assay by Activated Sludge. Ref. Nr. ISO 8192.
- ITKIB**, İstanbul Tekstil ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri, 2005. İhracat Raporu.
- Joo, D.K., Shin, W.S., Choi, J.H., Ckoi, S.J., Kim, M.C., Han, M.H., Ha, T.W. and Kim, Y.H.**, 2005. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments*, Baskıda.
- Kang, S.F. and Chang, H.M.**, (1997). Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent. *Water Science and Technology*, **36(12)**, 215 – 222.
- 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.

- Kim, T.H., Park, C., Yang, J. and Kim, S.**, 2004. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, **B112**, 95 -103.
- Kulandainathan, A. M., Mutkumaran, A. Patil, K. and Chavan, R.B.**, 2005. Potentiostatic studies on indirect electrochemical reduction of vat dyes. *Dyes and Pigments*, Baskıda
- Kobyas, M., Can, O.T. and Bayramoğlu, M.**, 2003. Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **100**, 163–178.
- Koparal, A.S. and Öğütveren, Ü.B.**, 2002. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B-89**, 83 – 94.
- Körbahtı, B. K. and Tanyolaç, A.**, 2003. Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Water Research*, **37**, 1505–1514.
- Kuo, W.G.**, 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, **26**, 881 –886.
- Lee, Y., Lee C. and Yoon, J.**, 2004. Kinetic and mechanism of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/ H₂O₂ process, *Water Research*, **38**, 2579-2588.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Braun A.M.**, 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, **93**, 671 – 698.
- Li, X., Cui, Y., Feng, Y., Xie, Z. and Gu, J.**, 2005. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research*, **39**, 1972–1981.
- Lin, S.H. and Chen, M.L.**, 1997a. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*, **31**, No. 4, 868 – 876.
- Lin, S.H. and Chen, M.L.**, 1997b. Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange. *Desalination*, **109**, 121 – 130.
- Lin, S.H. and Peng, C.F.**, 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Research*, **28(2)**, 277 – 282.

- Liu, R., Chiu, H.M., Shiau, C.S., Yu-Li Yeh, R. and Hung, Y.T.,** 2005. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, Baskıda.
- Lopez, A., Mascolo, G., Detomaso, A., Lovecchio, G. and Villani, G.,** 2004. temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent. *Chemosphere*, **59(3)**, 397 – 403.
- Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. and Nickel, U.,** 2000. Degradation of photographic developers by Fenton's Reagent: condition optimization and kfor metal oxidation. *Water Research*, **34(6)**, 1791 – 1802.
- Mariana N., Ilie S., Ayfer Y. and Antonius K.,** 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H₂O₂ oxidation, *Dyes and Pigments*, **53**, 93-99.
- Matteson, M.J., Dobson, R.L., Glenn, Jr., R.W., Kukunoor, N.S., Waits, III. W.H. and Clayfield, E.J.,** 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids and Surfaces A.*, **104**, 101 – 109.
- 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., Morkovsky, P., Gomes, J.A., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D.L.,** 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, **B114**, 199–210.
- Mollah, M.Y., Pathak, S.R., Patil, P.K., Vayuvegula, M., Agrawal, T.S., Gomes, J.A., Kesmez, M. and Cocke, D.L.,** 2004. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, **B109**, 165–171.
- 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.
- Muruganandham, M. and Swaminathan, M.,** 2004. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV– H₂O₂ process, *Dyes and Pigments*, **62**, 269–275.

- Muruganathan, M., Raju, G.B. and Prabhakar, S.**, 2004. Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation. *Separation and Purification Technology*, **40**, 69 – 75.
- Muthukumar, M., Sargunamani, D., Senthilkumar, M. and Selvakumar N.**, 2005. Studies on decolouration, toxicity and the possibility for recycling of acid dye effluents using ozone treatment. *Dyes and Pigments*, **64**, 39 – 44.
- Muthukumar, M., Sargunamani, D. and Selvakumar, N.**, 2005. Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes. *Dyes and Pigments*, **65**, 151 – 158.
- Muthukumar, K., Sundaram, P.S., Anantharaman, N. and Basha, C.A.**, 2004. Treatment of textile dye wastewater by using an electrochemical bipolar disc stack reactor. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, **79**, 1135–1141.
- Naumezyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F.**, 1994. Electrochemical treatment of textile wastewater, *Water Science and Technology*, **11**, 17-24.
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I. and Kettrup, A.**, 2003. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **161(1)**, 87 – 93.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet J.P. and Bonnel C.**, 1990. Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Water Research*, **24**, 157-168.
- Oppenländer, T.**, 2003. Photochemical purification of water and air : advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts. pp. 11–14.
- O'Connor, J.T.**, 1972. Environmental Engineering Unit Operations and Unit Processes Laboratory Manual, Association of Environmental Engineering Professors, USA.
- Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C. and Trevin, S.**, 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: application to the mineralization of an organic micropollutant, Pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **507**, 96 – 102.

- Öğütveren, Ü.B. and Koparal, S.**, 1992. Electrochemical treatment of water containing dye stuffs: Congo Red and Xiron Blau 2RHD. *Journal of Environmental Studies and Policy*, **42**, 41 – 52.
- Öğütveren, Ü.B., Gönen, N. and Koparal, S.**, 1992. Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of acilan blau using soluble anode. *Journal of Environmental Health*, **A27**, 1237 – 1247.
- Ölmez, T.**, 1999. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Banyolarda Ozon ile Renk Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özcan, Y.**, 1978. Tekstil elyaf boyama teknolojisi. Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul. İstanbul Üniversitesi Yayınları, Kimya Fakültesi, Sayı 2557, No 39.
- Pala, A.**, 1998. Tekstil atıksularının istatistiksel karakterizasyonu ve kaynakta renk giderim çalışmaları. 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu İTÜ, 17 – 27.
- Panizza, M., Bocca, C. and Cerisola, G.**, 2000. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research*, **34(9)**, 2601 – 2605.
- Park, T.J., Lee, K.H., Jung, E.J. and Kim, S.**, 1998. The characteristic of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Water Science and Technology*, **39**, 189 – 192.
- Peng, R.Y. and Fan, H-J**, 2005. Ozonalytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, **67**, 153 – 159.
- Pelegri, R., Peralta-Zamora, P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Durán, N.**, 1999. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 83–90.
- Perez, M., Torrades, F., Domanech, X. and Peral, J.**, 2002. Fenton ve Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, **36**, 2703 – 2710.
- Perkins, W.S., Namboodri, C.G. and Walsh, W.K.**, 1994. *Decolorization dyes with ozone and chlorine* in Chemical Oxidation Technologies for Nineties, Vol. 3. Technomic Publishing Co. Inc.
- Perkowski J. and Kos L.**, 2003. Decolouration of model dye house wastewater with advanced oxidation processes, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **11**, 67-71.
- Peternal, I., Koprivanac, N. and Kusic, H.**, 2006. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Research*, **40**, 525 – 532.

- Poole, A.J.**, 2004. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. *Water Research*, **38**, 3461-3463.
- Powell W.W., Michelsen, D.L., Boardman, D.L., Dietrich, A.M. and Woodby, R.M.**, 1994. *Removal of color and TOC from segregated dye discharges by using ozone and Fenton's reagent in Chemical Oxidation Technologies for Nineties*, vol. 2. Technomic Publishing Co. Inc.
- Pulgarin, j., Adler, N., Peringer, P. and Comninellis, C.**, 1994. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Research*, **28**, 887 – 893.
- Qiang, Z., Chang, J.H. and Huang, C.P.**, 2003. Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. *Water Research*, **37**, 1308 – 1319.
- Rajeshwar, K.**, 1996. Photochemical strategies for abating environmental pollution. *Chemistry and Industry*, **12**, 454 – 458.
- Rajeshwar, K. and Ibanez, J. G.**, 1997. *Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, pp. 361-496, 739-759, Academic Press, San Diego, California.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J. G. and Swai, G.M.**, 1994. Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**, 1077 – 1091.
- Rajkumar, D. and Palanivelu, K.**, 2004. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **B113**, 123–129.
- Rajkumar, D., Song, B.J. and Kim, J.G.**, 2006. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments*, **71**, 244 – 250.
- 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.
- Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S. and Pulgarin, C.**, 2002. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: Biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 129–135.

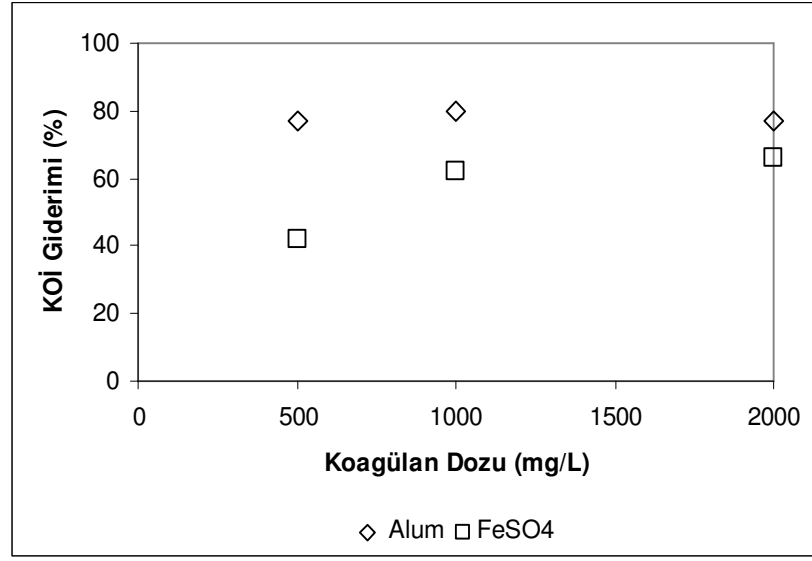
- Roessler, A. and Jin, X.**, 2003. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes. *Dyes and Pigments*, **59**, 1–13.
- Romanov, A., Kobya, M. and Dimoğlu, A.**, 2000. Atıksulardaki kolloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi. İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 67 – 74.
- Rosario L.C., Abel G.E. and Marta I.L.**, 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, **48**, 393-399.
- Rudolf Duraner**, 2005. Ürün tanıtım kataloğu.
- 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.
- Saunders F.M., Gould, J.P. and Southerlend, C.R.**, 1983. The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes. *Water Research*, **17(10)**, 1407 – 1419.
- Scott, K.**, 1995. *Electrochemical Processes of Clean Technology*, Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, pp. 12 – 62.
- Sedlak, D.L. and Andren A.W.**, 1991. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Science and Technology*, **25**, 777 – 782.
- Selçuk, H.**, 1997. *Tekstil Atıksularında Kimyasal Yöntemlerle Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi*, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Shen, Z.M., Wu, D., Yang, J., Yuan, T., Wang, W.H. and Jia, J.P.**, 2005. Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, Baskıda.
- Shu, H-Y and Chang, M-C.**, 2005. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, **125(B)**, 96 – 101.
- Slokar, Y. M. and Majcen Le Marechal, A.**, 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, **37(4)**, 335–356.
- Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M. and Goncharuk, V.V.**, 1995. Decolorization of azo dye solutions by Fenton's reagent. *Water Research*, **29(9)**, 2206 – 2210.
- Snider, E.H. and Porter, J.J.**, 1974. Ozone destruction of selected dyes in wastewater. *American Dyestuff Reporter*, **63(8)**, 36 -48.

- Snowden-Swan, L.J.**, 1995. *Pollution prevention in textile industries*, in industrial pollution prevention handbook, Eds. Freeman, H.M., McGraw-Hill, Inc., New York.
- Socha, A., Chrzescijanska, E. and Kusmierk, E.**, 2005. Electrochemical and photoelectrochemical treatment of 1 – aminonaphtalene – 3,6 – disulphonic acid. *Dyes and Pigments*, **67**, 71–75.
- Southern, T.G.**, 1995. *Technical solutions to the color problem: a critical review*, in: Cooper, P. (ed.), *Colour in Dyehouse Effluent*, pp. 6-21, The Society of Dyers and Colorists, Alden Press, Oxford.
- Shyh-Fang, K., Chih-Hsiang L. and Hung-Pin, H.**, 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions, *Journal of Hazardous Materials*, **65**, 317–333.
- Szpyrkowicz, L., Ricci, F., Montemor, F.M. and Souto, R.M.**, 2005. Characterization of the catalytic films formed on stainless steel anodes employed for the electrochemical treatment of cuprocyanide wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, **B119**, 145–152.
- Unep**, 2000. The textile industry and the environment technical report No 16.
- Torres, R.A., Sarria, V., Torres, W., Peringer, P. and Pulgarin, C.**, 2003. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: Toward an electrochemical–biological coupling. *Water Research*, **37**, 3118–3124.
- Tünay, O.**, 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi Matbaası, Maslak.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G. and Orhon, D.**, 1996. Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*, **38 (11)**, 9 – 16.
- Tzitzis, M., Vayenas, D.V. and Lyberatos, G.**, 1994. Pretreatment of textile industry wastewater with ozone. *Water Science and Technology*, **29(9)**, 151 – 160.
- Van Hege, K., Verhaege, M. and Verstraete, W.**, 2004. Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates. *Water Research*, **38**, 1550 – 1558.
- Ventura, A., Jacquet, G., Bermond, A. and Camel, V.**, 2002. Electrochemical generation of the Fenton's reagent: Application to atrazine degradation. *Water Research*, **36**, 3517 – 3522.

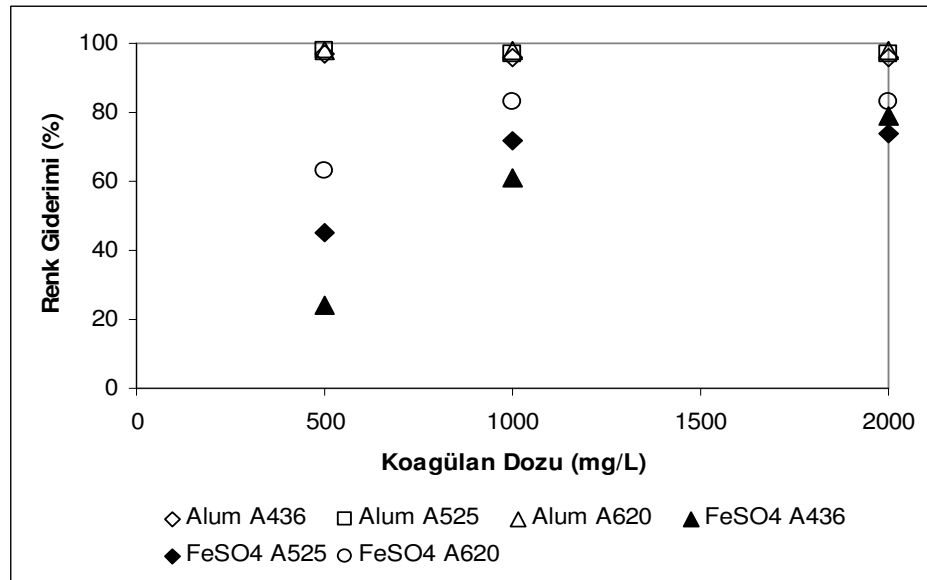
- Vlyssides, A.G., Krlis, P.K. and Zorpas, A.A.**, 1999. Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes. *Environmental Internation*, **5**, 663 – 670.
- Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Laizidoy, M., Karlis, P.K. and Zorpas, A.A.**, 2000. Testing an electrochemical method for the treatment of textile dye wastewater. *Waste Management*, **20**, 569 – 574.
- Vlyssides, A.G., Krlis, P.K., Laizidoy, M., Zorpas, A.A., and Arapoglou, D.**, 2001. Treatment of leachate from a domestic solid waste landfill by an electrolysis system. *Environmental Techology*, **22**, 1467 – 1476.
- Wenzel, H., Knudsen, H.H., Kristensen G.H. and Hansen, J.**, 1996. Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton. *Desalination*, **106**, 195 – 203.
- 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.
- Xiong, Y., Strunk, P.J., Xia, H., Zhu, X. and karlsson, H.T.**, 2001. Treatment of dye waste water containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode. *Water Research*, **35**, 4226 – 4230.
- Yokovlev, S.V., Krosnoboradko, S.G. and Svetoshova, E.S.**, 1998. Electrochemical decolorization of organic dye containing wastewaters. *Khim Technol. Vody.*, **10**, 226 -236.
- Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N. and Chainet, E.**, 2005. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, Baskıda

EKLER

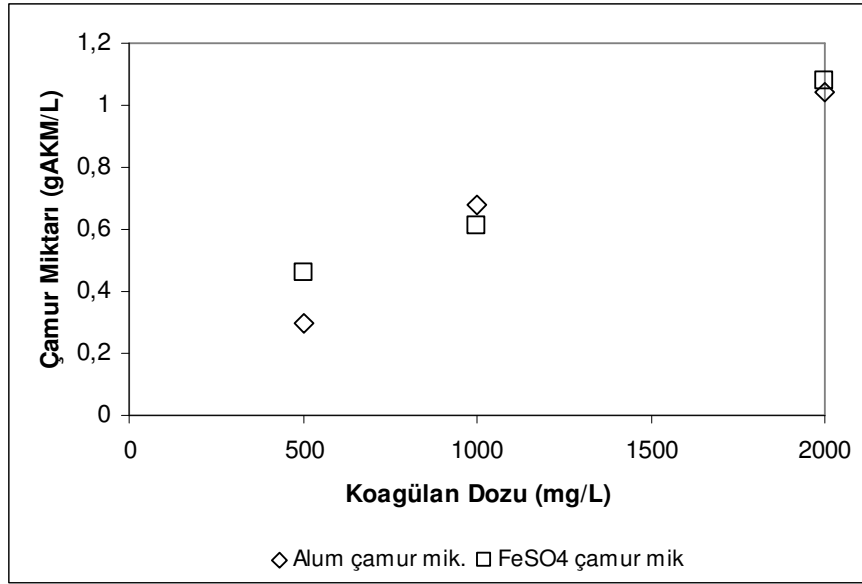
EK A



Şekil A.1: Asit Boya Çözeltisi İçin Koagülan Dozunun KOİ Giderimi Üzerine Etkileri (KOİ₀= 123 mg/L, Alum için pH₀= 6.5 – 7, FeSO₄ için pH₀= 8 – 8.5)



Şekil A.2: Asit Boya Çözeltisi İçin Koagülan Dozunun Renk Giderimi Üzerine Etkileri (A_{436,0}= 0.694 cm⁻¹, A_{525,0}= 0.461 cm⁻¹, A_{620,0}= 0.313 cm⁻¹, Alum için pH₀= 6.5 – 7, FeSO₄ için pH₀= 8 – 8.5)



Şekil A.3: Asit Boya Çözeltisi İçin Koagülan Dozunun Çamur Oluşumu Üzerine Etkileri ($KOI_0 = 123 \text{ mg/L}$, $A_{436,0} = 0.694 \text{ cm}^{-1}$, $A_{525,0} = 0.461 \text{ cm}^{-1}$, $A_{620,0} = 0.313 \text{ cm}^{-1}$, Alum için $pH_0 = 6.5 - 7$, $FeSO_4$ için $pH_0 = 8 - 8.5$)

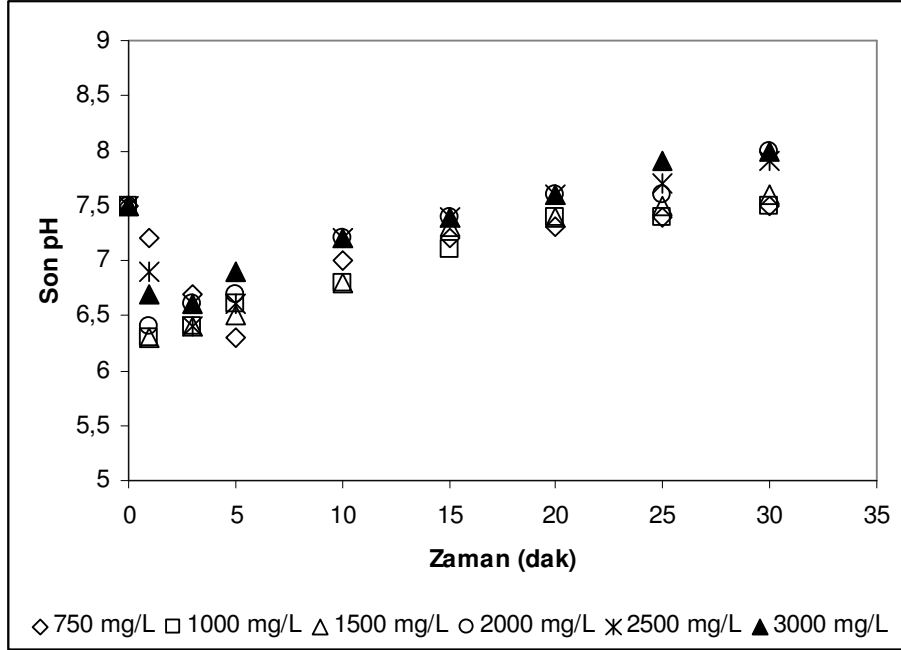
Tablo A.1. Asit Boya Çözeltisi İçin Alum Dozunun KOI ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri ($pH_0 = 6.5 - 7$, $KOI_0 = 123 \text{ mg/L}$, $A_{436,0} = 0.694 \text{ cm}^{-1}$, $A_{525,0} = 0.461 \text{ cm}^{-1}$, $A_{620,0} = 0.313 \text{ cm}^{-1}$)

Alum Dozu (mg/L)	Son KOI (mg/L)	Son Renk (cm^{-1})			Son pH	Çamur Miktarı (g/L)
		436 nm	525 nm	620 nm		
500	28	0.024	0.011	0.007	6.8	0.3
1000	24	0.025	0.013	0.007	6.9	0.68
2000	28	0.027	0.015	0.006	6.9	1.04

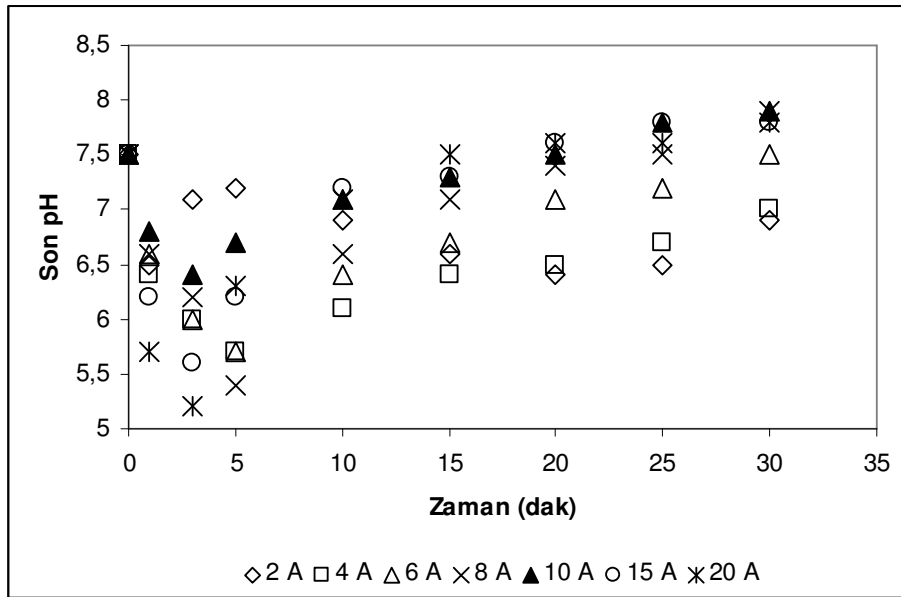
Tablo A.2. Asit Boya Çözeltisi İçin Demir (II) Sülfat Konsantrasyonunun KOI ve Renk Giderimi Üzerine Etkileri ($pH_0 = 8 - 8.5$, $KOI_0 = 123 \text{ mg/L}$, $A_{436,0} = 0.694 \text{ cm}^{-1}$, $A_{525,0} = 0.461 \text{ cm}^{-1}$, $A_{620,0} = 0.313 \text{ cm}^{-1}$)

$FeSO_4$ Dozu (mg/L)	Son KOI (mg/L)	Son Renk (cm^{-1})			Son pH	Çamur Miktarı (g/L)
		436 nm	525 nm	620 nm		
500	71	0.529	0.252	0.117	7.7	0.46
1000	47	0.272	0.128	0.052	7.8	0.61
2000	42	0.147	0.118	0.052	7.7	1.08

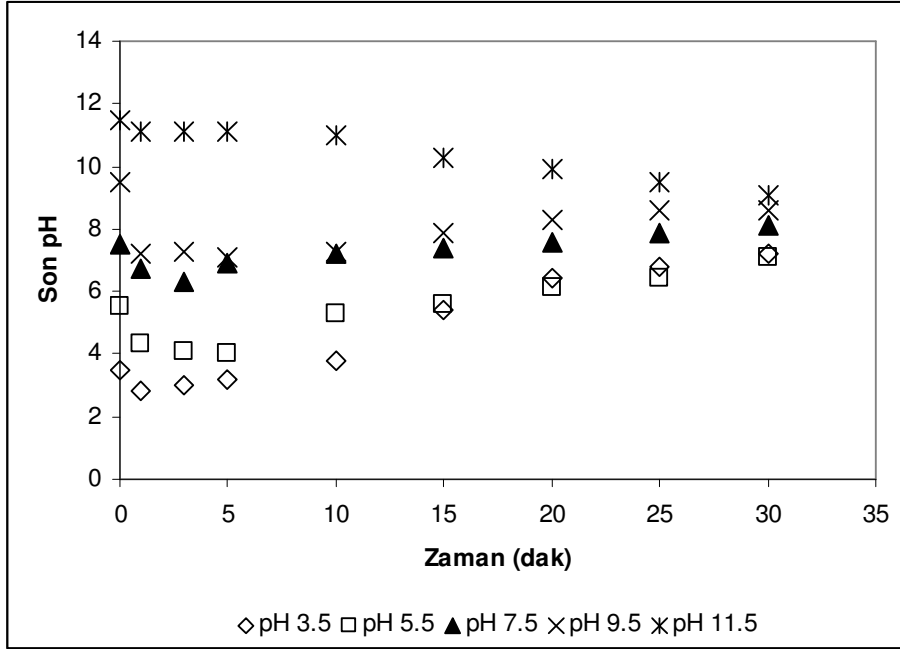
EK B



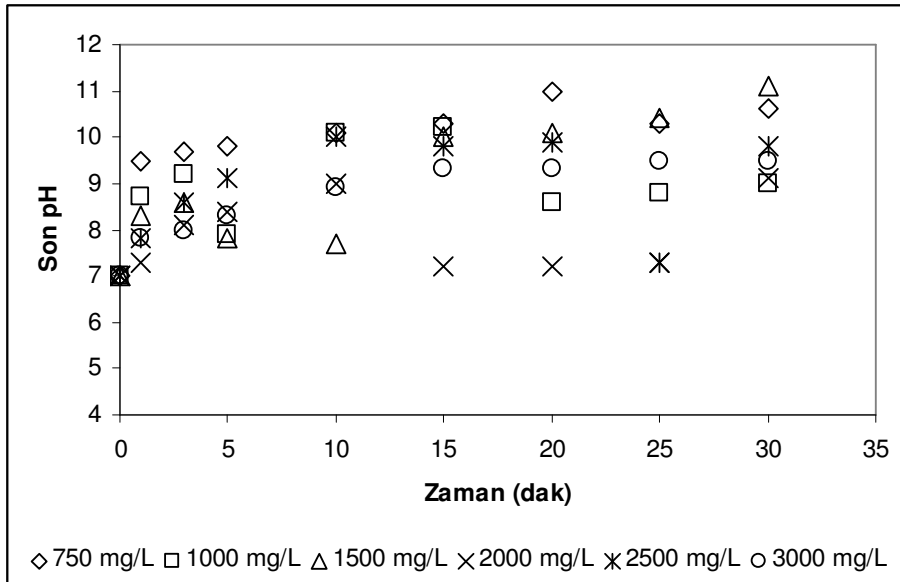
Şekil B.1: Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($pH_0=7.5$, $I=10$ A, $t=30$ dak, ort $A_{436,0}=0.855$ cm^{-1} , ort $A_{525,0}=0.587$ cm^{-1} , ort $A_{620,0}=0.273$ cm^{-1})



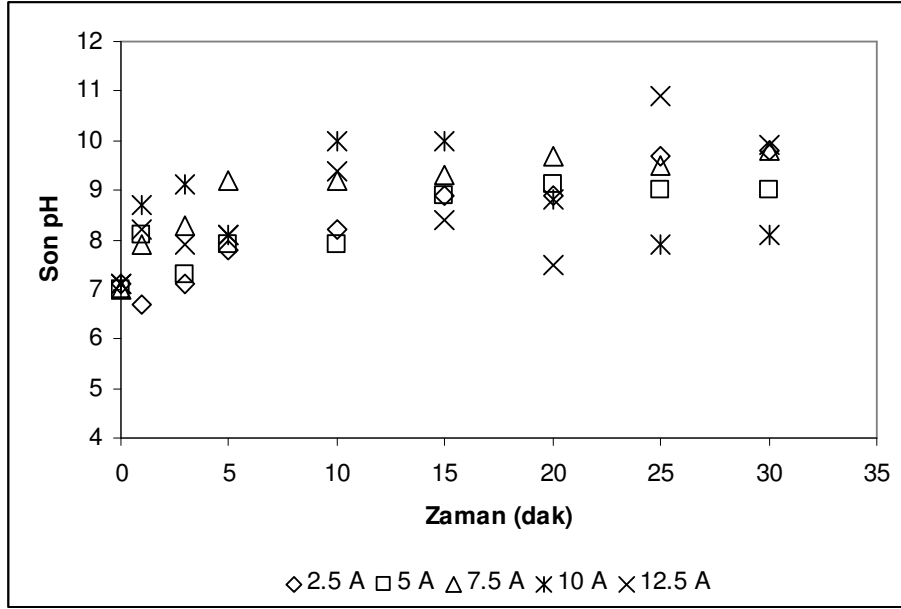
Şekil B.2: Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Miktarlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($pH_0=7.5$, $NaCl=3000$ mg/L, $t=30$ dak, ort $KOI_0=2699$ mg/L)



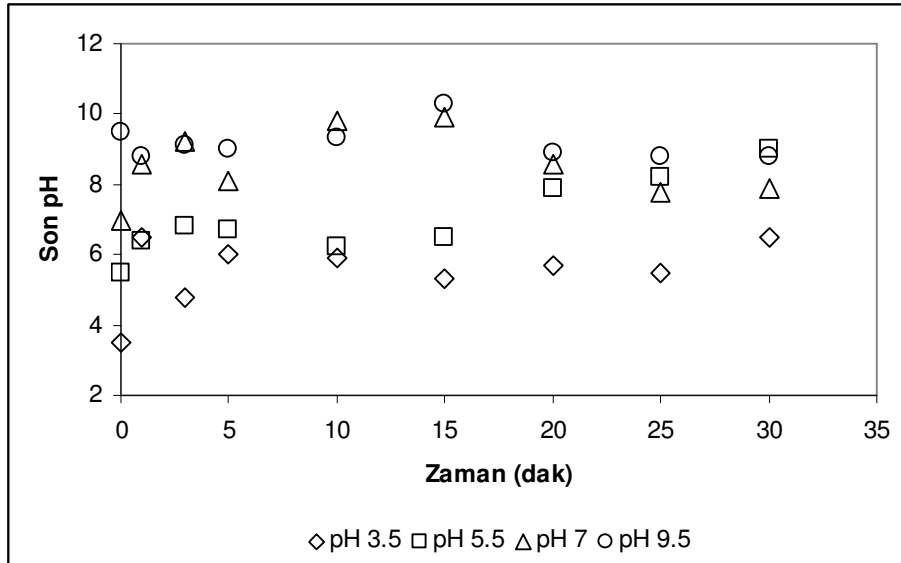
Şekil B.3: Çelik Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($I=10$ A, $NaCl=3000$ mg/L, $t=30$ dak, ort $A_{436,0}=0.854$ cm^{-1} , ort $A_{525,0}=0.584$ cm^{-1} , ort $A_{620,0}=0.275$ cm^{-1})



Şekil B.4: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı NaCl Konsantrasyonlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($pH_0=7.0$, $I=10$ A, $t=30$ dak, ort. $KOI_0=2700$ mg/L)



Şekil B.5: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Akım Miktarlarında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($pH_0 = 7.5$, $NaCl = 3000 \text{ mg/L}$, $t = 30 \text{ dak}$, ort $KOI_0 = 2699 \text{ mg/L}$)



Şekil B.6: Alüminyum Elektrotlar ile Elektrokoagülasyon Prosesinde Farklı Başlangıç pH'larında pH'nın Zamana Karşı Değişimi ($I = 10 \text{ A}$, $NaCl = 1000 \text{ mg/L}$, $t = 30 \text{ dak}$, ort $A_{436,0} = 0.857 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{525,0} = 0.589 \text{ cm}^{-1}$, ort $A_{620,0} = 0.275 \text{ cm}^{-1}$)

ÖZGEÇMİŞ

23 Şubat, 1981 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Kocaeli'de tamamladı. 1999 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2002 – 2003 öğrenim yılında TEV yüksek öğrenim üstün başarı ödülü aldı. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programına kabul edildi.