

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**REAKTİF RED 195 İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT ATABEY

BALIKESİR, HAZİRAN – 2019

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**REAKTİF RED 195 İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT ATABEY

Jüri Üyeleri : Dr. Öğr. Üyesi Zürrriye GÜNDÜZ (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN

BALIKESİR, HAZİRAN – 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Murat ATABEY tarafından hazırlanan “REAKTİF RED 195 İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 19 / 06 / 2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Züriye GÜNDÜZ

Üye
Doç. Dr. Ece Ümmü DEVECİ

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN

Üye
Prof. Dr. Ahmet GÜNAY (Yedek Jüri)

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI (Yedek Jüri)



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından 1.2015.0051 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

REAKTİF RED 195 İÇEREN TEKSTİL ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT ATABEY

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ ZÜRRİYE GÜNDÜZ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

Tekstil endüstrisinden üretilen atıksular bünyesinde büyük miktarda organik ve inorganik kirletici unsurları barındırır. Doğaya ve canlılara toksik etkileri bakımından tekstil boyarmaddeleri bu kirletici unsurlardan en tehlikeli olanlardır. Tekstil atıksularının renk gideriminde ve arıtımında çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin yanı sıra elektrokoagülasyon gibi elektrokimyasal prosesler de tercih edilebilir. Elektrokoagülasyon çevreye uyumlu, ekonomik, verimli, hızlı ve çok yönlü bir arıtma ve renk giderme prosesidir.

Bu tez çalışmasında Reaktif Red 195 boyarmaddesinin laboratuvar ortamında hazırlanan sulu çözeltilerinden elektrokoagülasyon yöntemiyle renk giderimi incelenmiştir. Çalışma boyunca elektrot türü (alüminyum, çinko ve demir), akım yoğunluğu (10, 20 ve 40 mA/cm²) ve pH (4 ve 8)'tan oluşan işletim parametrelerinin elektrokoagülasyon ile renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu tez çalışması sonucunda elde edilen en iyi işletme koşulları; demir elektrot için 5 dakikalık işlem sonunda 10 mA/cm² lik akım yoğunluğunda asidik başlangıç koşullarında %97.67, bazik başlangıç koşullarında %98.57 verim elde edilmiştir. Ayrıca, demir elektrot kullanılan bazik başlangıç koşullarında yapılan deneyde 40 mA/cm² akım yoğunluğu için 45 dakikalık muamele sonucunda renk giderim verimi %100 oranında sağlanmıştır. Gerçek atıksuya elektrokoagülasyon prosesi uygulandığında, demir elektrot ve 40 mA/cm² akım yoğunluğu 45 dakika uygulanarak %96.90 verimle renk giderimi ve %62.38 verimle KOİ giderimi, alüminyum elektrot ile 20 dakika sonunda %84.61 renk giderim verimi ve %73.57 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre tekstil atıksularından Reaktif Red 195 boyarmaddesinin gideriminde elektrokoagülasyon prosesi uygulanabilir.

ANAHTAR KELİMELE: Elektrokimyasal arıtma, reaktif red 195, KOİ ve renk giderimi, metal elektrot, tekstil endüstrisi.

ABSTRACT

TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATERS WITH REACTIVE RED 195 BY ELECTROCOAGULATION

MSC THESIS

MURAT ATABEY

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. ZÜRRİYE GÜNDÜZ

BALIKESİR, JUNE 2019

The wastewaters generated from textile industry contain a great amount of organic and inorganic pollutants. Dyestuffs involved in textile wastewater are the most critical of these pollutants in terms of their toxic effects on nature and living beings. Various physical, chemical and biological processes in the color removal and treatment of textile wastewater as well as electrochemical processes such as electrocoagulation can be preferred. Electrocoagulation is an environmentally friendly, economical, efficient, fast and versatile treatment and color removal process.

In this thesis, the color removal of Reactive Red 195 dyestuffs prepared in laboratory setting by electrocoagulation method was investigated. Throughout the study, the effect of operating parameters on decolorization efficiency consisting of electrode type (aluminum, zinc and iron), current density (10, 20 and 40 mA/cm²) and pH (4 and 8) were investigated. The best operating conditions obtained as a result of this work are; at a current density of 10 mA/cm² for iron electrode after 5 minute operation %97,67 efficiency was obtained at asidic starting conditions, and a %98,57 efficiency at basic starting conditions. In addition, in the experiment conducted under basic starting conditions using iron electrode, the color removal efficiency was achieved at %100 as a result of 45 minutes treatment for current density of 40 mA/cm². When electrocoagulation process was applied to real wastewater, when iron electrode and current density of 40 mA/cm² were applied for 45 minutes, color removal with %96.90 yield and COD removal with %62.38 yield, %84.61 color removal efficiency and %73.57 COD removal efficiency were achieved with aluminum electrode after 20 minutes. According to these results, electrocoagulation process can be applied to remove Reactive Red 195 from textile wastewater.

KEYWORDS: Electrochemical treatment, reactive red 195, COD and color removal, metal electrode, textile wastewater.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Tekstil Endüstrisi.....	3
1.2.1 Tekstil Endüstrisi ve Türkiye’de Durum	3
1.2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Sınıflandırılması ..	3
1.2.2.1 Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	4
1.2.2.1.1 Suda Çözünen Boyarmaddeler.....	4
1.2.2.1.2 Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler.....	5
1.2.2.2 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	5
1.2.2.3 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	6
1.2.2.3.1 Bazık Boyarmaddeler	6
1.2.2.3.2 Asit Boyarmaddeler	6
1.2.2.3.3 Direkt Boyarmaddeler.....	6
1.2.2.3.4 Mordan Boyarmaddeler	7
1.2.2.3.5 Reaktif Boyarmaddeler	7
1.2.2.3.6 Küp Boyarmaddeleri.....	7
1.2.2.3.7 İnkişaf Boyarmaddeleri.....	8
1.2.2.3.8 Metal-kompleks Boyarmaddeler.....	8
1.2.2.3.9 Dispersiyon Boyarmaddeleri	8
1.2.2.3.10 Pigment Boyarmaddeleri	9
1.2.3 Boyarmadde Giderim Yöntemleri	9
1.2.3.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri.....	9
1.2.3.1.1 Membran Filtrasyonu.....	9
1.2.3.1.2 Adsorpsiyon	10
1.2.3.1.3 İyon Değişimi	11
1.2.3.2 Biyolojik Arıtma Yöntemleri	11
1.2.3.2.1 Aerobik Arıtma	11
1.2.3.2.2 Anaerobik Arıtma	11
1.2.4 Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	12
1.2.4.1 Oksidasyon.....	12
1.2.4.2 Ozonofikasyon	13
1.2.4.3 Koagülasyon.....	13
1.2.4.4 Elektrokimyasal Arıtma	14
1.2.5 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri.....	14
1.2.5.1 Elektroforez.....	14
1.2.5.2 Elektrodializ	15
1.2.5.3 Elektroflotasyon	15
1.2.5.4 Elektrooksidasyon	15

1.2.6	Elektrokoagülasyon	16
1.2.6.1	Elektrokoagülasyon Prosesini Etkileyen Parametreler	20
1.2.6.1.1	Akım Yoğunluğu	20
1.2.6.1.2	pH.....	21
1.2.6.1.3	Sıcaklık	23
1.2.6.1.4	Elektrot Malzemesi	23
1.2.6.1.5	Elektrotlar Arası Mesafe	23
1.2.6.1.6	Elektrolit Türü.....	24
1.2.6.1.7	Arıtım Süresi.....	25
1.2.7	Elektrokoagülasyon Prosesinin Değerlendirilmesi	25
1.2.7.1	Avantajları.....	25
1.2.7.2	Dezavantajları	26
1.3	Literatür Taraması	27
2.	MATERYAL ve METOT	32
2.1	Materyal.....	32
2.2	Deney Düzenegi	33
2.3	Deneyisel Değişkenler	35
2.4	Gerçek Tekstil Atıksuyu ile Deneyin Yapılışı.....	35
2.5	Analiz	35
3.	BULGULAR	37
3.1	Reaktif Red195 Boya Çözeltilisinin Elektrokoagülasyon ile Renk Giderimi	37
3.1.1	Akım Yoğunluğunun Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	44
3.1.2	Başlangıç pH'sının Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi.....	52
3.1.3	Reaksiyon Süresinin Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	56
3.1.4	Elektrot Türünün Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi.....	57
3.2	Gerçek Atıksu ile Elde Edilen Bulgular	60
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	63
5.	KAYNAKLAR.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Elektrokoagülasyonun temel basamakları.....	17
Şekil 1.2: Elektrokoagülasyon prosesinde gerçekleşen işlemlerin şematik görünümü [7]	18
Şekil 2.1: Şematik olarak elektrokoagülasyon çalışma sistemi	33
Şekil 2.2: Boyarmadde derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma grafiğı	36
Şekil 3.1: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun renk giderim verimi üzerine etkisi (başlangıç pH=4).....	48
Şekil 3.2: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun renk giderim verimi üzerine etkisi (başlangıç pH=8).....	49
Şekil 3.3: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun elektrolitik iletkenlik üzerine etkisi (başlangıç pH=4).....	50
Şekil 3.4: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun elektrolitik iletkenlik üzerine etkisi (başlangıç pH=8).....	51
Şekil 3.5: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun pH değışimine etkisi (başlangıç pH=4)	54
Şekil 3.6: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun pH değışimine etkisi (başlangıç pH=8)	55
Şekil 3.7: Farklı akım yoğunlukları için elektrot türünün renk giderim verimine etkisi (başlangıç pH=4)	58
Şekil 3.8: Farklı akım yoğunlukları için elektrot türünün renk giderim verimine etkisi (başlangıç pH=8)	59
Şekil 3.9: Gerçek atıksuda elektrot türünün renk giderim verimine etkisi ($j=40 \text{ mA/cm}^2$).....	62
Şekil 3.10: Gerçek atıksuda elektrot türünün KOİ giderimine etkisi ($j=40 \text{ mA/cm}^2$).....	62
Şekil 3.11: Gerçek atıksuda elektrot türünün KOİ giderim verimine etkisi ($j=40 \text{ mA/cm}^2$).....	62

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Literatür çalışmaları.....	31
Tablo 2.1: Reaktif Red 195 boyarmaddesinin bazı karakteristik özellikleri.....	32
Tablo 2.2: Çalışmada kullanılan gerçek tekstil atıksuyunun bazı özellikleri.....	33
Tablo 3.1: Alüminyum elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=4)	38
Tablo 3.2: Alüminyum elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=8)	39
Tablo 3.3: Çinko elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=4)	40
Tablo 3.4: Çinko elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=8)	41
Tablo 3.5: Demir elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=4)	42
Tablo 3.6: Demir elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=8)	43
Tablo 3.7: Gerçek atıksu ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (j=40 mA/cm ²)	60

SEMBOL LİSTESİ

EC: Elektrokoagülasyon

RR: Reaktif Red 195

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l)

t: Zaman (dakika)

I: Akım (amper)

Al: Alüminyum

Zn: Çinko

Fe: Demir

J: Akım Yoğunluğu

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Dr. Öğr. Üyesi Züriye GÜNDÜZ'e teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Yine çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren enstitü müdürümüz Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR ve bölüm başkanımız Prof. Dr. Ahmet GÜNAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca kıymetli zamanının bir bölümünü benim hazırladığım bitirme projesine ayırıp laboratuvarındaki her türlü imkanları sağladığı ve üniversite hayatımın bu son döneminde bana kattığı her bilgi için Arş. Gör. Yeliz SÜZEN'e teşekkürü borç bilirim.

Teşekkürlerin az kalacağı, çalışmamda desteğini ve bana olan güvenini her zaman hissettiren hayat arkadaşım Özge ATABEY'e ve beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren aileme sonsuz teşekkürler.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günden güne çoğalan nüfus ve artan teknoloji ihtiyacı sebebi ile endüstride gelişme ve büyüme gerçekleşmiş, bununla ilgili olarak doğal kaynakların kullanımında artış görülmüştür. Başta su olmak üzere kullanılan bütün doğal kaynaklarda kirletici unsurlar kritik boyut ve miktarlara ulaşmıştır. Kullanılan bu kaynaklar tekrar alıcı ortama verildiğinde doğanın dengesi bozulmakta ve gelecekle ilgili ciddi tehlikelere yol açtığı görülmektedir. Gelecek ile ilgili öngörülen bu problemler çevre ile ilgili sağduyulu olma ve bilinçlenme ihtiyacını belirginleştirmektedir. Bu hususta artan bilinçlenmeyle birlikte kaynağında atık oluşumunun minimizasyonu, atıkların geri kazanımı ve yeniden kullanımı ve oluşan atıksuların arıtımı daha fazla nitelik arz etmektedir. Bu konuda endüstrilere önemli görevler düşmektedir. Bu görevlerin başında, atıksuların arıtımı ve bertarafı ile ilgili arıtma tesisleri projelendirilmesi yer alır.

İçme ve kullanma suyu gereksinimi özellikle az gelişmiş ülkelerde kritik seviyelerdedir. Akarsular, nehirler, göller ve diğer rezervuarlar; insanların etkisiyle ve sanayi atıksuların gelişi güzel alıcı ortama verilmesinden kaynaklı sürekli kirletilmektedir. ABD gibi gelişmiş ülkelerde nüfusun artması, hızlı kentleşme ve iklimlerde yaşanan değişiklikler sebebiyle atıksu arıtımı üzerine ciddi çalışmalar yapmaktadırlar [1].

İçme ve kullanma suyu miktarının az olması, suyun yeniden kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bu gibi nedenlerden dolayı atıksuyun arıtılmasında geleceğe yönelik, daha efektif ve maliyeti düşük yöntemleri geliştirme mecburiyeti doğmuştur. Yaygın bir şekilde kullanılan atıksu arıtma prosesleri; denitrifikasyon, nitrifikasyon ve fosfor gideriminin oluşturulduğu fizikokimyasal prosesler, biyolojik prosesler, biyolojik oksidasyon, flotasyon, kimyasal koagülasyon, adsorpsiyon, UV fotodekompozisyon vb'dir [2].

Sıkça kullanılan fizikokimyasal proseslere filtrasyon, buharlaşma, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, elektroflotasyon, ters osmoz, karbon adsorpsiyonu, elektrodializ, elektrokoagülasyon (EC) ve elektrofiltrasyon örnek olarak verilebilir [1].

Tekstil endüstrisi; Türkiye’de toplam endüstrinin %20’sini kapsayarak en önde gelen endüstri dalı olmaktadır. Tekstil endüstrisindeki fazla su tüketimi sebebiyle atıksu üretimi çokça olup, liflerde bulunan safsızlıklar, harcanan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyarmaddeler bu suların kirlilik kaynaklarını oluşturmaktadır. Boyama aşaması, tekstil sanayinin en önemli aşamalarından biri olduğu gibi fazlaca renk ve refrakter (arıtma sistemlerinde arıtılamayan) madde muhteva eden sanayi kaynaklı atıksu miktarının da büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinden oluşan atıksuların çoğunluğu boyalı atıksulardır ve renk hem görsel açıdan hem de ekosistem açısından ciddi bir sorun oluşturmaktadır. İçerisinde koyu renklere sahip atıksular güneşten gelen ışığı engelleyeceğinden dolayı fotosentezi güçleştirmektedir. Buna bağlı olarak fotosentez hızı yavaşlamakta, oksijenin çözünme miktarı azalmakta ve ortamdaki canlıların yaşamı negatif etkilenmektedir. Aerobik olarak çözünmeyen bazı boyarmaddelerin alıcı ortamda birikmelerinden dolayı anoksik koşullarda kanser etkisi olan aromatik aminlere indirgenmeleri olasıdır [3].

Kolloidal ve çözünmüş yapıdaki boyarmaddelerden oluşan rengin çevreye zararını minimuma düşürmek ve kirliliği kontrol altında tutmak adına tekstil endüstrisinde renk giderimi önem arz etmektedir. Atıksularda renk gidermek için biyolojik ve kimyasal birçok yöntem kullanmakla birlikte renk giderimi için biyolojik yöntemlerden çok fazla verim alınamadığı halde fiziko-kimyasal yöntemlerden daha fazla renk giderim verimi sağladığı görülmüştür. Fakat kimyasal yöntemlere renk gidermede ilave çalışmaların olması gerektiği gözle görülür bir gerçekliktir. Gün geçtikçe boyarmadde kirliliği içeren tekstil atıksularının arıtma işleminde hem uygulama kolaylığı hem de ekonomik olması sebebiyle elektrokimyasal yöntemler tercih edilemeye başlanmış olup gün geçtikçe bu tarz çalışmalar önemli hale gelmiştir. [3].

1.2 Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi çeşitli elyaflar kullanarak iplik ve kumaş gibi ürünler üreten bir endüstridir. Doğal ve fabrikasyon ipliklerin kullanıma hazır hale getirilmesi, dokuma, örme ya da başka metotlarla kumaş, triko, halı vb. tekstil ürünleri oluşturulması faaliyetlerini içermektedir. Kimyasal elyafların üretimi, konfeksiyon ve çırçırılama ise tekstil endüstrisinin kapsamı dışında kalmaktadır [4].

1.2.1 Tekstil Endüstrisi ve Türkiye’de Durum

Türkiye, Avrupa Birliği’nin tekstilde birinci sırasında, konfeksiyonda ikinci sırasında ve dünya yedinci sırada yer alan en büyük giyim tedarikçilerindendir. Türkiye, hammadde bakımında dünyada altıncı büyük pamuk ve Avrupa’da ikinci büyük elyaf üreticisi konumundadır. Türkiye’nin baskı, apre, boya gibi terbiye işlemleri hacmi Avrupa Birliği’nin tamamına eşittir. Örgü ve dokuma hacmi ise Avrupa birliğinin %25’ine karşılık gelmektedir [5].

Türkiye ayrıca 3 milyon 500 ton üretim hacmi ile dünyadaki önemli iplik üreticilerinden birisidir. İplik üretiminde Marmara Bölgesi %31,3’lük dilimle ilk sırada yer alırken, %20,8 ile Güneydoğu bölgesi ikinci, %20,6 ile Akdeniz bölgesi üçüncü iken arkasından sırasıyla Ege, İç Anadolu, Doğu Anadolu ve Karadeniz Bölgeleri gelmektedir [6].

1.2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Sınıflandırılması

Tekstilde kullanılan boyarmaddeler boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına ve çözünürlüklerine göre gruplandırılmaktadır.

Bu endüstride kullanılan boyarmaddeler organik yapıda olup, boyanacak kumaşla fizikokimyasal veya kimyasal etkileşimi sonucunda liflere renk veren maddeler olarak kabul edilmektedir. Endüstride elyafa renk vermek amacıyla boyama işlemlerinde çeşitli boyarmaddelerin kullanımı söz konusudur.

Elyafa tutunamadan atıksu içerisinde giren boyarmaddeler arıtımı gerçekleştirilmeden alıcı ortama deşarj edildiğinde renkli bir atıksu oluşturmaktadır. Kötü görünümüne sahip bu atıksu suyun güneş ışığı geçirimini azaltmakta ve fotosentezi negatif şekilde etkilemektedir. Boyarmaddelerin içerisinde; kromoforlardan ve kromofor gruplarını destekleyen ve özelliklerini artıran oksokrom isimli gruplar yer almaktadır. Kromoforlar; organik bir molekül içinde rengi veren elektronlardan, atom veya atom gruplarından meydana gelmektedir. Kromofor grupları ise, metil ($-CH=$), azo ($-N=N-$), nitro ($-NO_2$) ve karbonil ($-C=O$) gruplarıdır. Oksokrom grupları da boyarmaddede renge koyuluk veren ve rengin liflere tutunmasını sağlayan gruplar olarak bilinmektedir. En bilinen oksokromlar; karboksil ($-COOH$), hidroksil ($-OH$), amin ($-NH_3$) ve sülfonat ($-SO_3H$)'dır. Sülfonatlar, boyarmaddelerde su içerisinde yüksek çözünürlük sağlamaktadırlar. Oksokrom gruplar asit, bazik, sülfür, solvent reaktif, direkt, pigment, anyonik, mordan, dispers ve kök boyarmaddelerin yanında bulunmaktadır. Boyarmaddelerin elyafa sağlam biçimde tutunması elyafın sahip olduğu zıt yükler sayesinde ve elektrostatiklenme ile kovalent bağ yapısı oluşturmasıyla meydana gelmektedir.

Tekstilde kullanılan boyarmaddeler, boyama işleminin oluşması için suda çözünebilmeli, boyarmadde molekülleri ve elyaflar birbirine bağlanabilmeli, boyamadan sonra boyarmadde molekülleri elyaf yapısına renk veren bir madde olarak tutunabilmeli ve boyanmış olan cisim üzerindeki boyarmadde dış etkenlere karşı direnç gösterebilmelidir [7].

1.2.2.1 Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre sınıflandırılırken suda çözünen boyarmaddeler ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olarak ayrılır.

1.2.2.1.1 Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde en az bir adet tuz meydana getirebilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda

çözünmüyorsa, bu gruba boyarmadde molekülü daha sonradan ilave etmek şartıyla da çözünürlük elde edilebilir. Fakat çoğunlukla boyarmadde sentezinde kullanılan metot başlangıç maddelerinin iyonik gruptan oluşmasıdır. Suda çözünen boyarmaddeler tuz içerebilen grubun yapısına göre üçe ayrılır.

a) Anyonik suda çözünebilir boyarmaddeler

b) Katyonik suda çözünebilir boyarmaddeler

c) Zwitter iyon yapıdaki boyarmaddeler [8].

1.2.2.1.2 Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Suda çözünemeyen boyarmaddeler suda çok zayıf süspansiyonlar şeklinde dağıtılmaktadır. Genellikle sentetik elyafta uygulanan dispersiyon boyarmaddeler bu sınıfta yer almaktadır [9].

1.2.2.2 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyarmaddeler yapılarına göre kategorize edilirken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün renk verici özellikteki kısmı da esas olarak alınabilmektedir. Boyarmaddelerin kimyasal yapısına göre gruplandırılması ile bağlı olduğu sınıf belirlenerek karakteristik yapıları açıklanabilmektedir. Boyarmaddeler kimyasal karakterlerine göre;

- Nitro ve nitrozo,
- Azo,
- Karbonil
- Aza (18) annulen,
- Kükürt
- Polimetin,
- Arilmetin

boyarmaddeleri olarak gruplandırılabilir [7].

1.2.2.3 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Uygulama yöntemlerine göre boyarmaddeler bazik, asit, direkt, mordan, reaktif, küp, inkişaf, metal-kompleks, dispersiyon, pigment boyarmaddeler olarak sınıflara ayrılmaktadır.

1.2.2.3.1 Bazik Boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler organik bazların hidroklorürleri olarak bulunur ve katyonik grubu renkli bölgede taşırlar. İçeriklerinden dolayı bazik yapıda anyonik grup barındıran liflerle bağlanabilirler. Elyafın anyonik grupları boyarmadde katyonu ile iyonik bir tuz meydana getirir [10].

1.2.2.3.2 Asit Boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler çoğunlukla sulfonik asitlerin veya nadir olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları biçimindedir. Protein elyafının boyanması için kullanılan asit boyarmaddeleri önem arz eden bir boyarmadde sınıfıdır. Kimyasal içerikleri biçiminden direkt boyarmaddelere benzeyenlerin çoğu selülozu da iyi bir biçimde boyar. Poliamid elyaf da kimyasal içeriği açısından proteinlere benzediğinden asit boyarmaddelere karşı ilgisi yüksek düzeydedir. Asit boyarmaddeler üretimin birçok basamağında rahatlıkla kullanılabilir. Boyanacak madde değişince boyama yöntemleri de değişmektedir [11].

1.2.2.3.3 Direkt Boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler; asit boyarmaddeler gibi sülfonik nadir de olsa karboksilik asitlerin sodyum tuzları olarak görülmektedir. İçerikleri bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında net bir ayrım bulunmamaktadır. Boyama tarzları bakımından birbirinden ayrıştırılırlar. Direkt boyarmaddeler daha öncesinde bir işleme tabi tutulmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz ya da yüne direkt olarak çekilirler. Elyafın iç yapılarında hiçbir şekilde kimyasal bağ oluşturmaksızın

depolanabilirler. Direkt boyarmaddeler renkli kısımda bazik grup içerirken, sulu çözüldüğünde ise zwitter iyon biçiminde bulunurlar. Suyu karşı olan dayanıklılığı sınırlı düzeydedir [12].

1.2.2.3.4 Mordan Boyarmaddeler

Mordan kelimesi, boyarmaddeyi elyafa tutan bileşim veya madde anlamına gelir. Çoğu doğal ve yapay boyarmaddeler bu sınıfta yer alır. Bu boyarmaddeler bazik veya asidik fonksiyonel gruplar barındırırlar. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler meydana getirirler. Bundan dolayı hem boyarmadde hem de elyafa karşı benzer ilgiyi gösteren bir madde, öncelikle elyafa yerleşir. Sonrasında boyarmadde ile elyaf suda çözünemeyen bir bileşik oluşturmak üzere reaksiyona tabi tutulur. Bu sayede boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanmış olur. Mordan boyarmaddenin suda çözünemeyen hidroksitler oluşturan Sn, Al, Cr, Fe tuzları kullanılabilir [12].

1.2.2.3.5 Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler uygun şartlarda kimyasal etkileşime lif ile girebilen, kovalent bağ özelliği taşıyan tek boyarmadde. Basit ve küçük molekül yapılarına sahip özelliklerdedir. Küçük tanecik özellikte olmaları lifle hızlıca bağlanmalarını sağlar. Parlak renkler içeren reaktif boyarmaddeler basit yapılarının sayesinde spektrumlarında şiddetli ve çok dar pikler gösterebilirler. En çok portakal, sarı, kırmızı ve mavi renklerin elde edilmesinde kullanılmaktadırlar [10].

1.2.2.3.6 Küp Boyarmaddeleri

Küp boyarmaddeleri; suda çözünmemektedirler. Buna rağmen alkali sodyum ditiyonitte çözünerek, sonra tekrardan boyaya oksitlenebilme özelliğine sahip olan bileşiklere indirgenebilirler. İndirgenmiş ve çözünabilir özellikler kazanmış bu bileşikler genellikle renksiz ve beyaz olduklarından "leuko" olarak adlandırılmaktadırlar. Bu durum gerek bitkisel gerekse hayvansal lifleri

rahatlıkla boyayabilir. İndigo ve indantren mavisi gibi boyarmaddeler, genellikle pamuk boyamacılığında tercih edilir [11].

1.2.2.3.7 İnkışaf Boyarmaddeleri

Suda çözünebilen iki adet komponentin (Diazonyum ve Naftolat tuzu) lif üzerinde birleşmesi sonucu oluşabilen azo boyarmaddelerdir. Komponentlerin her biri tek başlarına suda çözünebilirlerken lif içerisinde birleştiği zaman suda çözünemez duruma gelmektedirler. Bu sebeple de yaş haslıkları yüksek düzeydedir [9].

1.2.2.3.8 Metal-kompleks Boyarmaddeler

Metal iyonları ile bazı grupları içeren azo boyarmaddelerin kompleks oluşmasıyla ortaya çıkan boyarmaddelerdir. Kompleks meydana gelmesinde azo grubu rol almaktadır. Metal katyonu olarak Cu, Cr, Ni ve Co iyonları kullanılabilirler. Krom kompleksleri, özellikle poliamid ve yün boyamasında tercih edilirler [10].

1.2.2.3.9 Dispersiyon Boyarmaddeleri

Dispersiyon boyarmaddeleri amino ve hidroksil grupları barındıran düşük molekül içerikli bileşiklerdir. Polyester elyaf, belirgin suyu sevmeyen ve yüksek kristalite özelliği gösterdiğinden büyük moleküllü boyarmaddeler kolaylıkla elyaf içerisine giremezler. Elyaf kimyasal olarak aktif gruptan oluşmadığından boyarmadde katyon ve anyonlarını da bağlamaz. Polyesterin kullanımında en fazla tercih edilen boyarmaddeler dispers boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler dengede olduğunda elyafın içerisine çekilmesi gayet başarılıdır. Ancak elyaf içerisinde difüzyon çok yavaştır. Dengeye ulaşmak adına gerekli olan zaman oldukça fazla olmasından dolayı bu şartlar altında boyama pratik olmamaktadır. Normal şartlarda çalışan ve maksimum 100⁰C'a kadar ısınabilen makinalarda polyesterin sadece difüzyon hızı fazla olan küçük çaptaki moleküllü bu boyarmaddelerle orta ve açık

şiddetteki renklerle boyanması olasıdır. Orta renk şiddetteki boyama arzulandığında, çoğunlukla %2 ve %5 arasında dispers boyarmaddeler kullanılmaktadırlar. Bu boyarmaddelerin birkaçı termofiks şartlarda güçlü değildir. Süblimleşme yatkınlıkları yüksektir. Bu sonuç naylona yapışık malzemenin boyanabilmesine sebep olmaktadır [11].

1.2.2.3.10 Pigment Boyarmaddeleri

Pigment boyarmaddeleri boyarmaddelerin özel bir grubu olan tekstil elyafa ve birçok substrata karşı afinitesi bulunamamaktadır. Bu boyarmaddeler reçineler ve süspansiyon şeklinde kuruyan yağ içerisinde uygulanırlar [13].

1.2.3 Boyarmadde Giderim Yöntemleri

1.2.3.1 Fiziksel Arıtma Yöntemleri

1.2.3.1.1 Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında tercih edilen ileri arıtma uygulama yöntemlerinden birisidir. Arıtma sonrasında oluşan suyun tekrardan kullanılabilmesi ve boyarmaddelerin yeniden kazanılması gibi avantajları bulunmaktadır. Membran ayırma proseslerinden başlıcaları elektrodializ, diyaliz, ultrafiltrasyon ve ters osmozdur. Bu teknolojiler 1980’li yıllarda indigo, vat gibi boyarmaddelerin yeniden kazanımı maksadıyla ABD’de kullanımı başlamıştır. Geri kazanım için tercih edilen bir ayırma prosesi olan membran proseslerin gelişimi ve kullanımında giderek artış beklenmektedir. Bu tarz sistemlerde önemli problemlerin başında membranlarda biriken maddeleri uzaklaştırma gelmektedir. Çapraz akışlı filtrasyon yöntemi ters osmoz prosesinde tercih edilmektedir. Bu yöntem sayesinde gözenek çapı 0.001 µm’den küçük olan maddelerin ayrımı sağlanmaktadır. Basınç altında çalışmakta olan membranların içerisinde filtrasyon olayı meydana gelmektedir. Bir membran

tarafından atıksu ile temiz su ayrıştırıldığında, temiz su yönünden safsızlık olan diğer yöne doğru akış oluşmaktadır. Ozmatik basınç dengeye gelinceye kadar akış sürmektedir. Ters yöne doğru basınç yapıldığında akış yönü tersine çevrildiği için, su molekülleri geri dönmekte ve belli bir zaman sonra, basınçlı yöne yalnızca safsızlıklar kalmaktadır. Bunun sonucunda, basınçlı ortada polimerik bir membrandan sıvının bileşenlerine ayrışması işlemi oluşmaktadır. Membran yönteminin yüksek maliyetli olması, çıkış suyunun ortalama %20'sinin arıtılmaması ve tek başına yetersiz kalması gibi dezavantajları bulunmaktadır. En büyük problemi yüksek sıcaklıklara ve oksidantlara karşı dayanıklı olmayışıdır [9].

1.2.3.1.2 Adsorpsiyon

Biyolojik açıdan parçalanması güç veya imkansız olan organik bazı maddelerin atıksudan arıtılmasında uygun adsorbentler ile adsorpsiyon metodu da tercih edilebilmektedir. En çok bilinen adsorbent olan aktif karbon, polar olmayan ve pozitif yüklü maddelerin arıtılmasında kullanılabilir. Bu doğrultuda boyarmaddelerin arıtımında inorganik adsorbentlerin, aktif karbonun, biyoadsorbentlerin, iyon değişimi reçinelerin ve sentetik selüloz ve diğer elyaf yapılı biyoadsorbentlerin de kullanımı durumu bulunmaktadır. Aktif karbonun yüksek maliyetli ve rejenerasyonunun güç olması yeni adsorbentlerin ortaya çıkmasını gündeme getirmiş ve bu neden doğrultusunda şeker kamışı posası, silika, pirinç, kil, mısır bitkisi, uçucu kül, kömür ve kitin gibi bir takım maliyetsiz adsorbentlerin kullanılabilirliği araştırılmıştır [14].

Reaktif ve asit boyarmaddelerden bazıları yüksek çözünürlükleri nedeniyle, adsorpsiyon mekanizması ile renk giderimleri güçtür. Reaktif, asit, bazik, direkt ve metalkompleks boyarmaddelerin atıksudan arıtılmasında çift adımda gerçekleşen proses kullanılmaktadır. Prosesin birinci adımında adsorbent olarak geniş yüzeyde alana sahip noniyonik polimerler kullanılabilir. İkinci adımda ise atıksu güçsüz bazik iyon değiştiriciden geçirilebilmektedir. Fakat dispers boyalar gibi suda çözünemeyen boyarmaddeler için bu metot uygun görülmemektedir. Direkt, sülfür, reaktif ve asit boyarmaddeleri içeren atıksuların arıtılmasında modifiye edilmiş selüloz tercih edilebilmektedir [9].

1.2.3.1.3 İyon Değişimi

İçeriğinde boya bulunan atıksuların arıtılmasında henüz bu yöntem yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun temel sebebi, iyon değiştiricilerle arıtılması sonucunda olumlu sonuç elde edilen boya sınıfının az olmasıdır. Bu yöntemde atıksu, hali hazırdaki değişim bölgeleri doygunluğa gelinceye kadar iyon değiştirici reçinelerden geçmektedir. Bu biçimde, boyarmadde kapsayan atık sulardaki hem hem anyonik hem de katyonik boyarmaddeler uzaklaştırılabilirler. İyon değişim yöntemin faydaları, yenileme ile soğurucu kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra dahi iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyarmaddelerin etkili bir biçimde arıtılmasıdır. En büyük dezavantajı ise şüphesiz bu yöntemin maliyetli oluşudur. Organik çözücüler yüksek maliyetlidir. Bunun yanı sıra iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkin değildir [11].

1.2.3.2 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

1.2.3.2.1 Aerobik Arıtma

Mantarlar ve bakteriler boyalı atıksuların arıtılmasında kullanılan mikroorganizma çeşididir. Aerobik koşullarda, atıksuda bulunan bakterilerden salgılanan enzimler organik bileşikler yok eder. Fakat oksijenli ortamda, boyaların mikroorganizmalarla parçalanması güçtür. Aerobik arıtım düzeneklerinde %40 ile %50 aralığında değişkenlik gösteren renk giderimi boyanın çamur floklarına adsorbsiyonu ve biyolojik kullanımı sayesinde gerçekleşebilmektedir [15].

1.2.3.2.2 Anaerobik Arıtma

Azo yapılarının biyolojik metot ile parçalanması ve renksizleştirilmesi indirgeyici anaerobik proseslerle gerçekleşebilir. Azo indirgenmesi elektrokimyasal bir tepkimedir. Azo boyarmaddeleri mikroorganizmalar tarafından elektron taşıma işlemi son elektron alıcısı olarak kullanılabilir. Bu işlem sırasında elektron taşıma olayındaki elektron taşıyıcılar karbon kaynağına bağlı

olarak tekrardan oluşarak azo halkalarına indirgenir ve boyarmadde çekirdeğini parçalar. Meydana gelen bu olayın oksijen sayesinde inhibe edildiği görülmüştür. Anaerobik koşullar altında ortaya çıkan ara ürünler bir sonraki aşamada ayrılamamakta, ancak aerobik koşullar altında ortaya çıkan aromatik bileşikler hidroksil (OH^-) grubunun kopamaması ve halka açılabilmesi yoluyla parçalanabilir. Bu nedenle azo boyarmaddeleri içeren atıksuların renklerinin arıtılması için yapılması gereken birinci aşama azo köprüsünün indirgenip parçalanabilmesini sağlayan anaerobik koşulların oluşturulmasıdır. İkinci adım ise anaerobik arıtım sonucu ortaya çıkan ve toksik ihtimalli, kanserojenik olan aromatik aminlerin son ayrıştırılması için aerobik koşulların oluşturulmasıdır [16].

Aynı zamanda, sentetik boyarmaddelerin degradasyonu için anaerobik işlemin etkinliği çeşitli araştırmacılar tarafından üzerinde durulmuştur. Oksijensiz işlem havalandırma işleminin kullanıldığı aerobik yöntemlerle karşılaştırıldığında maliyetsiz bir yöntem olabilmektedir [17].

1.2.4 Kimyasal Arıtma Yöntemleri

1.2.4.1 Oksidasyon

Oksidasyon işleminde atıksular ile oksidize edici ajanlar faaliyet göstermektedir. Çoğunlukla, iki şekilde uygulanırlar. Kimyasal oksidasyon ve potasyum permanganat, hidrojen peroksit, fenton belirteci, ozon ve klorin kullanılmasıyla gerçekleşen UV ile oksidasyon uygulamalarıdır. Özellikle çöktürme sırasında ortaya çıkan atıksuların işlenmesinde uygulanabilmektedir. Bunlar renk giderimi uygulamalarında bilirliliği en yüksek olan yöntemlerdir. Bunun sebebi küçük miktarlarda ve daha kısa sürede reaksiyona girebilmeleridir. Bunlar kısmen ya da tamamen boya parçalayabilirler. Böylelikle teorik olarak tam bir boya oksidasyonu kompleks molekülleri suya ve karbondioksit indirgeyebilir. Oksidasyon prosesinde katalizleyici ve pH'nın da önemli rol oynadığı görülmektedir [18].

1.2.4.2 Ozonofikasyon

Tekstil atıksularının arıtımında tercih edilen kimyasal oksidasyon metotlarından birisi de ozonlama yöntemidir. Ozonlama yöntemi ile suda çözünemeyen disperse boyarmaddeleri dışındaki boyarmaddelerin tümünün rengi kaldırılabilir. Ham tekstil atıksuyunda ozonlama yönteminin verimi düşüktür. Bu sebeple son metot olarak kimyasal koagülasyondan sonra kullanılması verimi daha da arttırır. Ozonlama sonucunda BOİ artar ve KOİ yüksek düzeyde azalır. Ozonlama yapıldıktan sonra boya banyosu çıkış sularının yeniden kullanılabilmesi tesis açısından su ve kimyasal madde tasarrufunu sağlar, atıksu arıtım tesisinin yükünü hafifletir. İyi bir yükseltgen olması nedeniyle ozon, tekstil yaşı proseslerinden sonra oluşan atıksulardaki yüzey aktif maddeleri ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin arıtılmasında da tercih edilir [18].

1.2.4.3 Koagülasyon

Koagülasyon renk giderim işlemlerinde maliyeti düşük olmasının yanı sıra etkin bir metot olarak karşımıza çıkmaktadır. Yumaklaştırıcı ve çöktürücü olarak demir tuzları ile alüminyum kullanılmaktadır. Boyarmaddeler çöktürme sırasında flokların içerisine tutunarak ya da metal hidroksitlerle çökmekte ve ortaya çıkan çökelti filtrasyon, çökeltme, flotasyon veya çamur meydana getiren herhangi bir teknikle içinde yer aldıkları ortamdan uzaklaştırılabilmektedir [19].

Katyonik boyalar kimyasal özellikleri nedeniyle son derece zayıf koagüle olmakta ya da hiç olmamaktadır. Mordant, direkt, reaktif, asit ve vat boyarmaddelerin de koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında etkili bir giderim oluşmamaktadır. Bunun yanı sıra, koagülasyon-flokülasyon işleminde kimyasal madde kullanımıyla yüksek miktarlarda çamur oluşumu meydana gelmesinden kaynaklı hem ortaya çıkan bu çamurun uzaklaştırılması sorun oluşturmakta hem de kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini yükseltmektedir [14].

1.2.4.4 Elektrokimyasal Arıtma

Elektrokimyasal proseslerin geneli elektrot yüzeyinde doğrudan reaksiyonuyla meydana gelir. Meydana gelen bu proseslere doğrudan (direkt) elektroliz adı verilmektedir. Dolaylı elektroliz, hedef kirleticilerle reaksiyonu ve elektrotta aktif türlerin oluşmasını kapsar.

Elektrokoagülasyon, elektroflokülasyon ve elektroflotasyon dolaylı proseslerdir [20].

1.2.5 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri

Elektrokimyasal arıtma başlıca 5 metottan meydana gelmektedir. Bu sistemler ayrı olarak da çalışabildiği gibi bazı sistemlerde aynı anda da kombine olarak çalışabilmektedirler. Örnek vermek gerekirse, elektrokoagülasyon prosesi sırasında doğal olarak ortaya çıkan gaz oluşumu ile kısmen bir elektroflotasyonu da gerçekleştirebilmektedir. Böylelikle elektrokimyasal arıtım metotlarında çok kısa sürede yüksek arıtma verimi oluşması sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal arıtma çeşitleri alt başlıklar şeklinde burada incelenmektedir [21].

1.2.5.1 Elektroforez

Elektroforez, elektriksel bölgede yüklü partiküllerin hareketine bağlı bir arıtım yöntemidir. Bu yöntem ile elektrik yüklü parçacıkların elektriksel bir bölge içinde elektrik akımının etkisiyle taşıdıkları yükün zıt yönüne taşınması prensibi ile gerçekleşmektedir. Bu şekilde yüklü moleküller farklı taşınma becerileri ile sudan ayrışabilmektedirler. Böylelikle elektriksel alanın kuvveti, partikülün net yükü ve elektroforetik bölgenin yoğun olup olmaması taşınım sırasında önem arz eden değişkenlerdir [22].

1.2.5.2 Elektrodiyaliz

Elektrodiyalizde iyonlar elektriksel itici kuvvetin etki etmesiyle membranlardan ve çözeltilerden taşınmaktadırlar. Elektrodiyaliz, pH kontrolü, meyve sularının asitliğinin giderilmesi, acı ve tuzlu sudan içilebilir su sağlanması ve ağır metallerin geri kazanılması gibi alanlarda sıkça tercih edilmektedir [23].

1.2.5.3 Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, proses boyunca reaktörde üretilen oksijen ve hidrojen gaz kabarcıklarının, çözeltiden arındırılması istenilen maddeleri su yüzeyine transferini gerçekleştiren bir işlemdir.

Elektroflotasyon öncelikle cevherlerden değerli minerallerin koparılması için 1904 tarihinde Elmore tarafından tavsiye edilmiş bir prosestir. Bir elektroflotasyon sisteminin verimi, kirletici giderme yüzdesi, enerji ve kimyasal madde ihtiyacı ile değerlendirilebilir. Kirletici giderme yüzdesi, üretilen kabarcıkların büyüklüğü ile doğru orantılıdır.

Güç tüketimi, hücrelerin yapısal tasarımı ve elektrot türünün yanı sıra akım yoğunluğu gibi çalışma şartlarına bağlı olarak değişebilmektedir [24].

1.2.5.4 Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon yönteminde temel çalışma prensibi çözünemeyen elektrotlar kullanılarak elektrotlar aracılığıyla ortaya çıkan gazlarla talep edilen oksidasyonun sağlanabilmesidir. Bununla birlikte pek çok madde oksidasyona uğrarken biyolojik açıdan parçalanabilmesi zorlaşan bileşikler biyolojik açıdan basitçe parçalanabilen organik bileşiklere ya da H₂O ve CO₂ gibi nihai ürünlere dönüştürülebilmektedir.

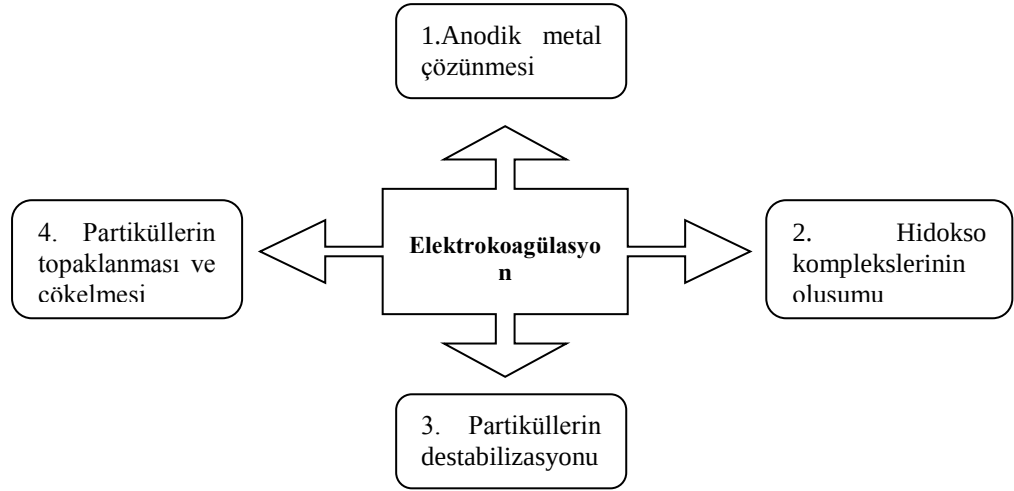
Anot elektrooksidasyon prosesinde etkin rol oynayan elektrottur. Bu sebeple elektrooksidasyon prosesinde aktif olan değişkenlerden anodun katalitik aktivitesi başta gelmektedir. Bunun yanı sıra sıcaklık, pH, akım ve organik

bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önem arz etmektedir. Şayet anotta yeterli miktarda potansiyel varsa, atıksudaki klorür iyonları klora dönüşebilmekte ya da organik bileşiklerin direkt olarak oksidasyonu şeklinde ikincil reaksiyonlar da oluşabilmektedir.



1.2.6 Elektrokoagülasyon

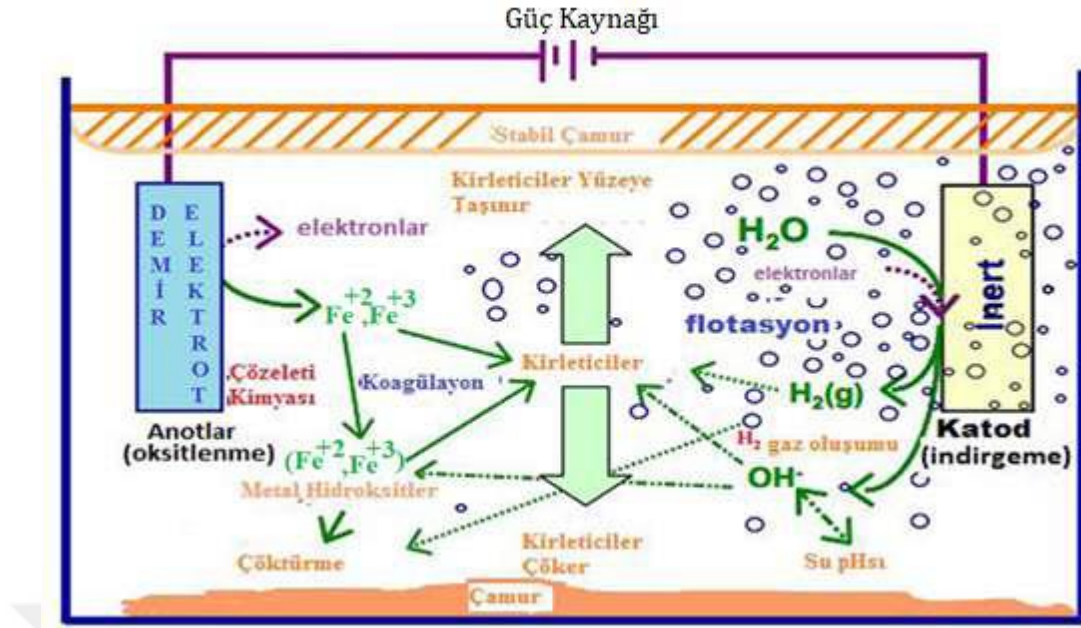
Elektrokoagülasyon, direkt olarak bir elektrik akımının etkisiyle koloidal sistemlerin fiziksel ve kimyasal koagülasyonu prosesinin temelinde gerçekleşmektedir. Atıksuların alüminyum veya çelik anotla elektroliz edilmesiyle beraber anodik metalin elektrokimyasal ayrıştırılması da gerçekleşmektedir. Çözülmüş demir veya alüminyum katyonları hidroliz olmakta ve partiküllerin adhezyon ve füzyonunu başlatan koagülant olarak davranmaktadır. Genelde koagülasyon prosesi, tersinir sistemlerde faz ayrımına neden olan agregat stabilitesinin kaybı anlamındadır. Oldukça geniş bir aralıkta kirleticiler, elektrokoagülasyon prosesiyle suyun içerisinde uzaklaştırılabilmektedir. Bu kirleticiler; siyanobakteriler, patojenik mikroorganizmalar, killer, organik kirleticiler ve diğer inorganik kirleticilerdir. Elektrokoagülasyonun temel basamakları Şekil 1.1’de gösterilmektedir [25].



Şekil 1.1: Elektrokoagülasyonun temel basamakları.

Elektrokimyasal arıtım boyunca elektrotlara elektrik enerjisi verildikçe anottan metal katyonu kopar ve katotta hidrolizle birlikte hidrojen gazı ve hidroksil iyonu açığa çıkar. Metal ve hidroksil iyonları metal hidroksitleri oluştururken arıtma ortamında bulunan organik ve inorganik yapıdaki kirleticileri ve boyarmaddeleri bünyesinde hapseder. Hidrolizle birlikte açığa çıkan hidrojen gazı ise ortamda oluşan bu yapıları yüzeye doğru sürükleyerek yüzmesini sağlar. Şekil 1.2 elektrokoagülasyon prosesi sonucu oluşan bu işlemleri göstermektedir.

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olarak yaygın bir kabul görmüş olan elektrokoagülasyon prosesi, işletme koşullarının çeşitli kombinasyonlarının oluşturulmasıyla daha verimli hale getirilebilir. Prosesi etkileyen parametreler reaksiyon ortamında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını doğrudan etkilemektedir. Hücre içerisinde oluşan kirletici giderim, koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon mekanizmalarını kapsar. Tüm bu işlemler boyunca sisteme herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerekmez. Elektrokoagülasyon prosesinde yaygın olarak alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmakla birlikte alternatif pek çok metalde elektrot olarak kullanılmıştır [3] [26] [27] [28].



Şekil 1.2: Elektrokoagülasyon prosesinde gerçekleşen işlemlerin şematik görünümü [7].

Elektrokoagülasyon prosesi 3 ana ilke temelinde gerçekleşir;

1. Elektrotlar yüzeyinde gerçekleşen elektrolitik reaksiyonlar,
2. Çözelti fazında metal hidroksitlerin (koagülantların) oluşumu,
3. Kirlenimlerin dibe çöktürülmesi ve yüzen kirlenimlerin toplanması alınması [7].

Elektrokoagülasyon prosesi suyun kimyasal yapısına bağlıdır. İletkenlik, partikül büyüklüğü, pH ve kimyasal bileşen konsantrasyonları elektrokoagülasyonun mekanizmasını etkiler.

Elektrokoagülasyonda demir elektrotun elektrolitik oksidasyonunda demir hidroksitler oluşmaktadır. $\text{Fe}(\text{OH})_n$ üretiminde $n=2$ ya da $n=3$ olmak üzere iki mekanizma oluşması beklenmektedir [1]. Demir elektrotta oluşan reaksiyonlar denklem 1.2 – 1.12’de belirtilmiştir.

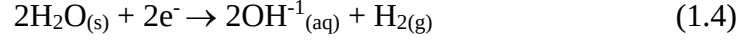
Mekanizma 1

Anot reaksiyonu:

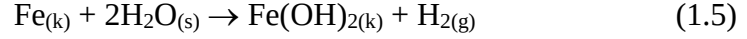




Katot reaksiyonu:



Toplam reaksiyon:



Mekanizma 2

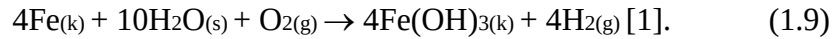
Anot reaksiyonu:



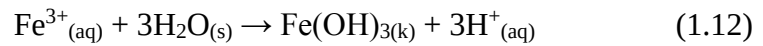
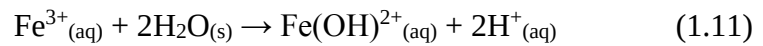
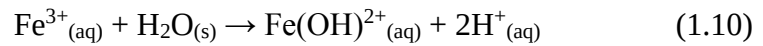
Katot reaksiyonu:



Toplam reaksiyon:

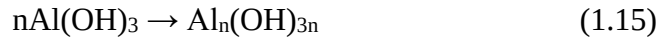
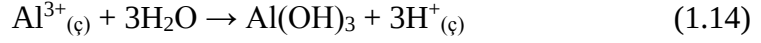


Redoks reaksiyonu sonucunda üretilen H_2 , çözülmüş organikleri ya da flotasyon ile askıda bulunan maddeleri ortamda uzaklaştırır. Fakat Fe^{+3} iyonları hidrasyona uğrayabilmekte ve çözeltinin pH değerine bağlı olarak $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çeşitleri asidik şartlar altında oluşabilmektedir. Bazik şartlar altında ise $\text{Fe}(\text{OH})_6^{-}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-}$ iyonlarının üretimi gerçekleşebilmektedir [1].



Alüminyum elektrot kullanıldığında;

Anotta:



Katotta:



1.2.6.1 Elektrokoagülasyon Prosesini Etkileyen Parametreler

Elektrokoagülasyon prosesi, ortamın iletkenliğine ve kimyasal özelliğine göre değişkenlik göstermektedir. Yani sıra pH, ortam içerisindeki koloidal yapıdaki partiküllerin büyüklüğü ve kimyasal türlerin yoğunluğu gibi özellikler de bu proses üzerinde etkili olan diğer değişkenlerdir. Elektrokoagülasyona etki eden değişkenleri şu şekilde özetleyebiliriz [29].

1.2.6.1.1 Akım Yoğunluğu

Elektrokoagülasyon prosesinde yalnızca çözünebilen metal miktarı değil, ayrıca EC'nin arıtımını etkileyebilecek gazların (H_2) oluşum hızı, flokların boyutu da akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artmasıyla gazların kabarcıklarının sayısı artarken gaz kabarcıklarının büyüklüğünün azalmasına sebep olmakta; sonuçta yüzeye doğru daha büyük bir akış ve kirleticilerin daha da hızlı bir şekilde giderimi ile çamur flotasyonu gözlenebilmektedir. EC prosesinde anotun (Al ya da Fe) çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday kanunuyla açıklanabilmektedir [30].

$$m = \frac{ItSM}{zF} \quad (1.17)$$

Yukarıdaki Faraday denkleminde verilen m; çözünen elektrot materyali miktarı (g), I; uygulanan akım (A), t_s; arıtma süresi (s), M; elektrot materyalinin molar kütlesi (M_{Al}=26,982 g/mol, M_{Fe}=55,845 g/mol, M_{Zn}=65,409 g/mol), z; elektrot materyali iyonlarının valansı (Z_{Al}=3, Z_{Fe}=2, Z_{Zn}=2), F; Faraday sabiti (96485 C/mol)'ne karşılık gelir.

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı (m² ya da cm²) başına uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır.

Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı, akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doğru orantılıdır. Bu orantıdan akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticilerin miktarını artıracığı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O₂ oluşumundan kaçınmak için optimum akım yoğunluğu tavsiye edilir.

Yüksek akımda hızlıca anot çözünerek çözeltiliye alüminyum iyonları bırakırken, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azalacağı görülebilecektir. Flotasyon işlemiyle atıksudan Al(OH)₃ giderimi, koagülant ve kirletici arasındaki olası çarpışmada da bir azalmaya sebep olacaktır [31].

1.2.6.1.2 pH

Geleneksel koagülasyona göre elektrokoagülasyon prosesinde pH'nın etkinliği daha karmaşıktır. Ortamın pH değeri de proses süresince değişebilmektedir. Bu değişim elektrot materyalinin çeşidine ve başlangıç pH değerine bağlıdır. Bazı araştırmalarda geniş pH aralığında istenilen giderim verimi elde edilebilmekte ve proste başlangıç pH düzenlemesine ihtiyaç

duyulmamaktadır. Buna rağmen, bazı araştırmalarda optimum pH değerinin belirlenebilmesi ve istenilen giderim verimi için başlangıç pH değerinin ayarlanması gereklidir [32].

Alüminyum elektrot kullanıldığında başlangıçta $pH < 8$ iken çıkış suyunda pH daha fazla, $pH > 8$ iken çıkış pH değeri başlangıç pH değerinde daha az olmaktadır. Demir elektrot kullanıldığı zaman çıkış pH'ı başlangıç pH'ından genellikle daha yüksek olmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda elektrokoagülasyonun özellikle bazik ortamda bir miktar tampon kapasitesine sahip olduğunu görülebilmektedir. Bir başka deyişle, çözeltinin pH değeri düşük olduğunda pH değerinde bir artış meydana gelmekteyken, çözeltinin pH değeri yüksek olduğunda pH değerinde düşüş yaşanmaktadır. Bu sonuç, elektrokoagülasyonun avantajlarından arasında yer almaktadır [24].

Asidik koşullarda, elektrokoagülasyon prosesi çıkış suyunda pH değerinde artış görülmekteyken, bazik koşullarda pH değerinde düşüş yaşanmaktadır. Asidik koşullarda pH değerindeki yükselişi bazı araştırmacılar yalnızca katotlardaki hidrojen oluşumuyla dile getirirken, Chen ve ark. (2000), bunlara ilaveten asidik koşullarda karbondioksitin yüksek oranda doymuş olduğunu ve ortamdan uzaklaşması ile pH değerinde artış görüldüğünü ve bunun yanı sıra ortamda, metal hidroksit oluşumu esnasında serbest kalan iyonlarının ortam pH değerini yükselttiğini belirtmiştir. Bazik koşullarda, pH değeri 9'dan yüksek olduğunda pH değerinde azalma oluşur. pH değerindeki bu azalma, çözünmüş metal iyonları ve meydana gelen $Al(OH)_3$ 'ün ortamda fazla olan iyonlarının reaksiyon vermesiyle açıklanabilmektedir. Bu sonuç, elektrokoagülasyonun çıkış suyunu nötralize edebilmesine imkan tanır. Girişteki atıksuyun başlangıçta asidik olması ve Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} gibi iyonik metal türlerini içermesi halinde pH değerinin artışı ile çökelmenin artması neticesinde iyonik metal türlerinin giderim veriminde iyileşme görülmüştür. Giderim verimi hem başlangıç pH değerine hem de son durumdaki pH'ı ile orantılıdır. Ortam pH değeri, oluşan flokların yük durumunu belirlemektedir. Asidik koşullarda flok yükü pozitif olurken, bazik koşullarda negatif olmaktadır. pH değeri 6.5-8 aralığında ise karışık yüklüdür [33].

1.2.6.1.3 Sıcaklık

Bütün kimyasal reaksiyonlarda görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla elektrokimyasal reaksiyonun hızı da artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla iyonların hareketliliği artmakta, kütlenin transferi kolaylaşmakta ve bununla birlikte elektrokoagülasyon prosesi kirletici gideriminde artış görülmektedir. (Song et al. 2007) ve (Chen 2004) tarafından yapılan araştırmalarda verimin düşmeye başladığı sıcaklık değeri 60°C olarak belirtilmiştir. 60°C'den de yüksek sıcaklık değerlerinde, sabit olmayan flok oluşumu ya da çöken maddelerin ayrıştırılmasındaki artış arıtma veriminin düşmesine sebebiyet vermektedir. Yanı sıra, (Chen 2004) yaptığı araştırmada sıcaklığın yükselmesiyle iletkenlik değerinin yükseldiği ve bununla birlikte enerji tüketiminde azalma olduğunu dile getirmiştir [34].

1.2.6.1.4 Elektrot Malzemesi

Elektrokoagülasyon proseslerinde arıtma verimine etki eden değişkenlerden en önemlisi tercih edilen elektrot türüdür. Çünkü elektrokoagülasyonun baştan sona kadar arıtım türüne etki ettiği gibi giderim veriminde de ciddi önem taşımaktadır. Giderim metotları için farklı prosesler olmasının yanında elektrokimyasal reaksiyonların değişkenliği de elektrotların türüne bağlıdır. Aynı zamanda aynı atıksuya farklı reaktörlerde farklı tür elektrotlar kullanarak aynı metot ile elektrokimyasal arıtım prosesi uygulandığında farklı reaksiyonlar gerçekleştiği ve farklı giderim veriminin sağlandığı tespit edilebilir. Bu nedenle arıtımı yapılacak olan suların yapısına bağlı olarak optimum çalışma şartlarında araştırmalar yapılarak en doğru elektrot tercih edilmelidir [35].

1.2.6.1.5 Elektrotlar Arası Mesafe

Atıksuyun aşırı ısınmasına neden olan elektrot potansiyeli ile ohmic direncin düşürülmesi için elektrotlar arasındaki uzaklık çok olmamalıdır. Elektrot yüzeyindeki pürüzlülük, oluşan askıda katı maddelerin elektrot kanallarını engellemeyecek biçimde olmalıdır. Proses ortam sıcaklığında

gerçekleştirilmektedir. Sıcaklıkların yüksek olması durumunda büyük hidrojen kabarcıkları oluşmakta olup suyun yüzeyine çıkış hızları artmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinin elektroflotasyon etkisi azalmaktadır. Sıcaklık, geri devir ya da suyun sirkülasyonu ile birlikte birkaç dereceyle sınırlı Joule etkisi nedeniyle yükselecektir. Sıcaklığın artması sarf edilen elektrik ve sıvı akış hızıyla değişmektedir [36].

1.2.6.1.6 Elektrolit Türü

Elektrokoagülasyon prosesinin verimini yükseltmek ve atıksuyun iletkenliğini istenilen düzeye ulaştırmak amacıyla sodyum sülfat, sodyum nitrat gibi inert tuzlar, NaCl, KBr gibi halojenli tuzlar veya deiyonize su kullanılabilir. Bu ayarlama atıksuyun başlangıç pH değerinde yaklaşık 0,3 birim değişimine sebep olmaktadır [24].

Renk giderim verimi ve elektrik sarfıyatı açısından en düzgün sonuçlar Sodyum klorür ile birlikte sağlanmaktadır. Ayrıca bu elektrolit boyama işleminde kullanılabilmesi sebebiyle tekstil endüstrisinin atıksularında çoğunlukla bulunabilmektedir. NaCl özellikle arıtımı yapılacak atıksuyun iletkenliğini yükseltmek için kullanılmaktadır. Elektriksel iletimindeki iyonik katkısının yanında HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi anyonların negatif etkisini önemli derecede azaltmaktadır. Karbonat veya sülfat iyonları elektrotların yüzey kısmında iletken olmayan bir katman oluşturan kalsiyum ya da magnezyum iyonlarının çökmesine neden olabilmektedir. Bu katman elektrotlar arasındaki potansiyeli birden artırmakta olup akımın veriminde ciddi bir azalmaya sebep olmaktadır. Bu yüzden atıksuların arıtımında elektrokoagülasyonun çalıştırılabilmesi için var olan iyonlar arasında Cl^- miktarının %20 kadar olması istenilmektedir. NaCl ilavesi iletkenliği yükseltmesi nedeniyle elektrik sarfıyatının düşmesine de neden olmaktadır. Aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyon ile üretilen klorun dezenfeksiyonda da etkin olduğu bilinmektedir [37].

Buradan çıkan sonuçla iletkenliğin artması yüksek düzeyde arıtım verimi için istenilen bir durum olduğu söylenebilmektedir [38].

1.2.6.1.7 Arıtım Süresi

Ne yöntem kullanılırsa kullanılsın arıtım süresi en önemli parametrelerden birisidir. Arıtım süresi doğru ayarlanmaz ise beklenen gider verimi elde edilemeyebilir. Bundan dolayı arıtma süreleri için optimizasyon çalışmaları yapılması gerekmektedir. Elektrokoagülasyonda yeterli bekleme süresinin sağlanmadığı durumlarda istenilen düzeyde koagülant oluşumu gözlemlenemez ve verim düşer. Atıksudan kirleticilerin gideriminde elektrotlardan üretilen iyon konsantrasyonları önem taşımaktadır. Eğer süre artarsa iyon konsantrasyonu ve bu iyonların hidroksit flokları da artar. Fakat uzun süren arıtmalarda çokça çamur ve koku oluşumunun meydana gelmesinin yanı sıra proses maliyeti de artacaktır [39].

1.2.7 Elektrokoagülasyon Prosesinin Değerlendirilmesi

1.2.7.1 Avantajları

- Kolay işletme şartları ve basit ekipmanlar gerektirmektedir.
- Elektrokoagülasyonla atıksuların arıtılmasında kokusuz, renksiz ve berrak sular elde edilebilmektedir.
- Oluşan çamur çok azdır ve oluşan bu çamur, metal oksit ve hidroksitlerden oluştuğunda dolayı kolaylıkla stabil olabilmekte ve susuzlaştırılabilir.
- Meydana gelen floklar kimyasal floklara benzediği gibi; daha büyük floklar olma yolunda ve daha az bağl su kapsamaktadırlar. Asidik ortamda dirençli ve sabit olup, filtrasyonla daha çabuk ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtım ile kıyaslandığında elektrokoagülasyonun çıkış suyu daha az miktarda toplam çözünmüş katı maddeden oluşmaktadır. Bu atıksuların yeniden kullanılabilmesi için az miktarda toplam katı madde seviyesi, geri kazanım maliyetinin daha az olmasına katkı sağlamaktadır.
- EC prosesi en ufak kolloidal parçacıkları da giderme şansına sahiptir çünkü makinaların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareketlenmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırmaktadırlar.

- Elektrokoagülasyon prosesinde kimyasal kullanımından kaçınılmakta olup ve böylelikle kimyasal maddenin neden olabileceği ikincil kirlenme olasılığı ortadan kalkmış olmaktadır.
- Elektroliz esnasında ortaya çıkan gazlar kirleticileri atıksu yüzeyine taşıyabilmekte ve atıksu ortamından daha basit bir şekilde ayrışmalarını sağlayabilmektedir.
- Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrotlar stabil olup, elektriksel olarak kontrol edilebilmekte ve bu sayede daha az bakıma ihtiyaç duyulmaktadır.
- Elektrokoagülasyon, elektrik kullanımı az olduğu kırsal bölgelerde prosese eklenen güneş panelleri aracılığıyla uygulanabilir olmaktadır [40].
- Daimi pH kontrolü mecburiyeti bulunmamaktadır.
- Yaklaşık 10 dakika gibi kısa işletme süresi yeterli gelebilmektedir.
- İyi tasarlanmış sistemlerde %90 üzerinde verim elde edilebilmektedir.
- İlk yatırım maliyeti ve işletme giderleri benzer teknolojilerden belirgin bir düzeyde daha düşüktür.
- Enerji ve işgücü ihtiyacı düşüktür.
- Pek çok kirliliği aynı anda giderir. Yani diğer prosesle belli kirleticileri gidermede birkaç proses artarda kullanılmaktadır. Fakat elektrokoagülasyon yöntemiyle bu kirleticiler yalnızca bir prosesle giderilebilmektedir [41].

1.2.7.2 Dezavantajları

- Çözünmekten dolayı azalan elektrotların düzenli bir şekilde yenilenmesi gerekmektedir [42].
- Elektrik enerjisini pahalı olduğu bölgelerde arıtım maliyeti yüksek olabilir.
- Elektrokoagülasyon prosesiyle kirleticilerin kısmi oksidasyonu sağlanabilmektedir.
- Arıtımı yapılan atıksudaki alüminyum ve demir iyonlarının konsantrasyonları nispeten yüksektir.
- Katotta geçirimsiz bir film katmanı oluşması arıtım verimini azaltabilmektedir.

- Atıksular yüksek düzeyde iletkenliğe sahip olmalıdır [40].
- Bazı koşullarda çözelti ortamında meydana gelen jelatinimsi hidroksit çözünme eğiliminde olabilmektedir.
- Elektrokoagülasyon reaktör tasarımı/işletimi ve elektrot güvenilirliği konusunda sistematik katılımın eksikliği bulunmaktadır [43].

1.3 Literatür Taraması

Elektrokoagülasyon prosesi, son zamanlarda tavuk mezbaha atıksuları, hastane atıksuları, çamaşırhane atıkları, restaurant atıksuyu, zeytin fabrikası atıksuları, kağıt fabrikası atıksuları, boya imalatı atıkları, patates cipsi imalathanesi atıksuları, petrol ve gaz rafinerileri atıksuları, petrokimyasal emülsiyonlar, süt ürünlerinden gelen atıksular, proses yıkama ve durulama suları, BOİ, KOİ, fosfat ve azot giderimi, askıda katı ve kolloid madde giderimi, kompleks organiklerin giderimi ve tekstil endüstrisi atıksularının ayrıştırılmasında kullanılmıştır [44].

Durango-Usuga ve arkadaşları (2010) alüminyum ve demir elektrotlar ile elektrokoagülasyon prosesiyle Crystal Violet boyarmaddesinin renk giderimi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada akım yoğunluğu, destek elektrolit derişiminin etkisi, pH değeri ve boyarmadde derişimi çalışılmıştır. Demir elektrotla yapılan bu deneylerin sonuçları alüminyum elektrot ile yapılan deneylere göre daha iyi olmasına karşın, çalışılan parametrelerin etkileşimlerinin birbirlerine benzer olduğu tespit edilmiştir. Optimum koşullarda Crystal Violet boyarmaddesinin renk giderimi ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi tamamıyla olmuştur [45].

Alinsafı ve arkadaşları (2005) tekstil endüstrisi atıksuyunda yer alan Drimarene K2LR CDG boyarmaddesinin elektrokoagülasyon prosesiyle giderimini incelemişlerdir. Bu incelemede elektroliz süresi 12 dakika, başlangıç pH'si 6,4 ve akım yoğunluğu 100 A/m² olarak çalışıldığında %95 renk giderim verimi sağlanmış olup, elektroliz esnasında enerji sarfiyatı 35 kWh/kg olarak hesaplanmıştır [46].

Nandi ve Patel (2013) demir elektrotlar ile sulu çözeltilerden Brilliant Green boyarmadde giderimi üzerinde elektrokoagülasyonu araştırmışlardır. Çalışmada elektrot mesafesi, akım yoğunluğu, çözelti pH'si, başlangıç boyarmadde derişimi

ve elektrolit derişiminin boyarmadde giderimine etkisi incelenmiştir. Nandi ve Patel 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde ve 41,7 A/m² akım yoğunluğunda %99,5 renk giderim verimi ve %75,6 KOİ giderim verimi sağlamışlardır. Akım yoğunluğundaki artış ve iki elektrot arasındaki uzaklığın azalmasıyla boyarmadde giderim verimi artmıştır [47].

Daneshvar ve arkadaşları (2003) Orange II giderimini elektrokoagülasyon yöntemiyle demir elektrotları kullanarak çalışmışlardır. Elektrokoagülasyon prosesinde başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu, sıcaklığın etkisi, boyarmadde derişimi ve elektrotlar arası mesafe araştırılmıştır. Bu incelemede akım yoğunluğu ve elektrotların mesafesi arttıkça boyarmadde gideriminin arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklık değeri 30°C'ye gelinceye kadar pH 7,5-8,5 iken %84 KOİ giderim verimi elde edilmiştir [48].

Mahmoud ve arkadaşları (2013) demir elektrotlarla elektrokoagülasyon yöntemiyle Methylene Blue giderim verimini araştırmışlardır. Araştırmada boyarmadde derişimi, elektrolit derişimi ve boyarmadde giderim verimine elektromanyetik alanın etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada Methylene Blue giderim verimi 20 dakika sonrasında %80'e ulaşmış, Methylene Blue giderim verimindeki optimum şartlar 8 mA/cm² akım yoğunluğu, 50 mg/L boyarmadde konsantrasyonu, 10-20 dk elektroliz süresi ve 0,002m elektrotlar arasındaki uzaklık olarak tespit edilmiştir. Elektromanyetik alan uygulaması hem çözeltinin kütle transfer etkisine hem de demir iyonlarının hareketine göre elektroliz zamanını düşürmüştür. Mahmoud ve arkadaşları, elektromanyetik alan uygulaması sayesinde boyarmadde enerji sarfiyatının %45 oranında arttığını ifade etmişlerdir [49].

Zodi ve arkadaşları (2013) Direct Red 81 boyarmaddesinin sürekli akıştaki reaktörde alüminyum elektrotların kullanımıyla elektrokoagülasyon ile renk giderimini araştırmışlardır. Araştırmada renk giderim verimi ile kirletici giderim verimi üzerine akım yoğunluğunun, debinin etkisi, sıcaklığın ve boyarmadde derişiminin etkisi incelenmiştir. Boyarmadde derişimi ve akım yoğunluğu arttıkça renk gideriminde artış meydana geldiği, sıcaklık arttıkça da giderimin azaldığı görülmüştür. Optimum şartlarda %98 renk giderim verimi ve %75 KOİ giderim verimi sağlanmıştır. İncelemede debi arttığında enerji sarfiyatının azaldığı ve enerji sarfiyatının 52-58 kWh/kg aralığında olduğu tespit edilmiştir [50].

Koby ve arkadaşları (2003) tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuyun arıtımında demir ve alüminyum elektrotları kullanarak çalışmışlardır. Bu çalışmada akım yoğunluğunun, iletkenliğin, pH değerinin ve arıtım süresinin KOİ ve bulanıklık gideriminin üzerindeki etkisi incelenmiştir. En yüksek giderimin alüminyum elektrotta asidik ortamda, demir elektrotta nötr ve bazik ortamlarda elde edildiği görülmüştür. Alüminyum elektrotta asidik ortam için %61-65 KOİ giderim verimi elde edilirken %98 bulanıklık giderim verimi sağlanmıştır. Çalışmada ortaya çıkan elektrik sarfiyatının demir elektrotta daha düşük olduğu gözlemlenmiştir [38].

Daneshvar ve arkadaşları (2004), Acid Red 14 boyarmaddesini kapsayan atıksuyun renk giderim veriminde elektrot bağlantı biçimlerinin elektrokoagülasyon verimine etkisini incelemişlerdir. Bu kişiler tek kutuplu elektrotların çift kutuplu elektrotlara nazaran daha yüksek giderime sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada pH 6-9 aralığında, 150 mg/L boyarmadde derişiminde ve 8,0 mA/cm² akım yoğunluğunda uygulandığı zaman %93 renk giderim verimi ile %85 KOİ giderim verimi elde edilmiştir [51].

Zaied ve Bellakhel (2009) kağıt endüstrisinde siyah likörün elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasını incelenmişlerdir. Bu incelemede akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrot tipi ve başlangıç pH değerinin etkisi üzerine çalışılmıştır. Akım yoğunluğunun 14 mA/cm², elektroliz süresinin 50 dakika ve başlangıç pH değerinin 7 olduğu şartlarda %98 KOİ giderimi, %92 polifenol giderimi ve %99 renk giderim verimi meydana gelmiştir [52].

Akyol (2012) boya imalatı sonucu oluşan atıksuların elektrokoagülasyon prosesiyle arıtımı araştırmıştır. Araştırmada reaksiyon süresi, elektrot tipi (Al ve Fe), akım yoğunluğu ve başlangıç pH değeri için optimum arıtma koşulları incelenmiştir. Akım yoğunluğunun 35 A/m², reaksiyon süresinin 15 dakika ve başlangıç pH değerinin 6,95 olarak ortaya çıkarıldığı optimum şartlarda KOİ ve TOK giderimleri sırasıyla Fe elektrotta %93 ve %88, Al elektrotta %94 ve %89 şeklinde oluşmuştur. İşletim gideri Fe elektrotta 0,187 €/m³ Al elektrotta ise 0,129 €/m³ şeklinde hesaplanmıştır [53].

Koby ve arkadaşları (2011) tarafından elektrokoagülasyon ile farklı elektrot kombinasyonları kullanılarak içme sularından arsenik giderimi araştırılmıştır. En iyi düzeyde giderimin MP-S bağlı elektrotlarla elde edildiği çalışmada $2,5 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğunda optimum arsenik giderim verimi 2,5 dakika reaksiyon boyunca Fe elektrotlarla %94,1, Al elektrotlarla 4 dakika reaksiyon süresinde %93,5 olarak tespit edilmiştir [54].

Merzouk ve arkadaşları (2011) dispers boyarmaddeleri kapsayan tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyonla arıtımı üzerine çalışmışlardır. Çalışmada elektrokoagülasyon yöntemi ile geleneksel yöntemi kıyaslamışlar; elektrolit etkisini, pH ve boyarmadde derişimi araştırmışlardır. Elektrolit olarak Al_2SO_4 ve FeCl_3 kullanılmış olup geleneksel metotla renk giderim verimi için FeCl_3 'ün daha etkin olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmada pH değeri 6 ila 9 aralığında olup, boyarmadde derişimi 40-235 mg/L iken elektrolit olarak Al_2SO_4 kullanıldığında elektrokoagülasyon gideriminin geleneksel yöntemle kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [55].

Mollah ve arkadaşları (2004) demir elektrotlar ile Orange II boyarmaddesinin elektrokoagülasyon yöntemiyle atıksulardan giderimini araştırmışlardır. Araştırmada optimum şartlar; akım 4A, elektrolit derişimi 4 g/L, boyarmadde derişimi 10 ppm ve pH değeri 7,3 olarak belirlenmiş olup, en yüksek renk giderim veriminin bu şartlar altında %98,5 olduğu tespit edilmiştir [56].

Bu çalışmanın amacı, güncel arıtım metotlarından elektrokimyasal arıtımın önde gelen uygulamalarından biri olan elektrokoagülasyon yöntemi ile alüminyum, demir ve çinko elektrotlar kullanarak tekstil atıksularının renk giderim verimini belirlemeye çalışmak ve bu doğrultuda elektrokoagülasyonla ilgili çeşitli işletme şartlarına bağlı olarak en uygun renk giderim parametrelerini tespit etmektir.

Tablo 1.1: Literatür çalışmaları.

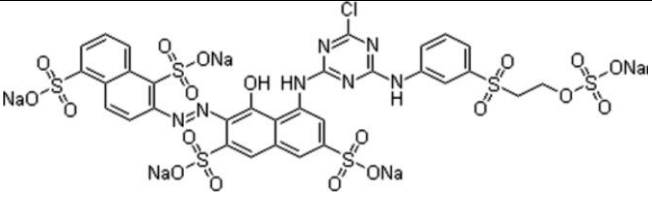
<i>Boya</i>	<i>Elektrot Tipi</i>	<i>Elektroliz Süresi (dk)</i>	<i>% Renk Giderim Verimliliği</i>	<i>Kaynak Numarası</i>
Reactive Red 195	Karışık Metal Oksit	50	100	[57]
Reactive Red 195	Fe, Al	60	>90	[26]
Reactive Red 195	Fe-Al	18	100	[27]
	Fe-Steel			
Reactive Red 195	Fe	5	100	[58]
Siyah Likör	Fe	50	99	[52]
Acid Yellow 220	Al, Fe	7.5	97	[59]
Methylene Blue	Fe	20	80	[49]
Reactive Black 5	Ti/(RuO ₂) _{0.8} - (Sb ₂ O ₃) _{0.2}	180	100	[60]
Drimarene K2LR CDG	Fe	12	95	[46]
Coomassie Brilliant Blue R250	Fe-Fe	60	94	[28]
Reactive Red 223	Al-Al	60	89	[28]
Levafix Brilliant Blue E-B	Al, Fe	20	99	[61]
Reactive Red 195	Fe, Al	10	99	Bu çalışma

2. MATERİYAL ve METOT

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan boyarmadde ve elektrolit analitik saflıktadır ve gerçek boyama şartlarını sağlaması için herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Reaktif Red 195 (ticari adı Jakofix Red ME4BL) boyarmaddesi Manisa Organize Sanayi Bölgesinde bulunan bir boyamahaneden temin edilmiştir. Boyarmaddenin kimyasal formülü $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{21}S_6$ 'dır ve bazı karakteristik özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [57].

Tablo 2.1: Reaktif Red 195 boyarmaddesinin bazı karakteristik özellikleri.

Renk indeks ismi	M (gmol ⁻¹)	λ_{max} (nm)	Kimyasal Yapısı
Reaktif Red 195	1168.28	540	

Elektrokimyasal testlerde kullanılan sentetik çözeltiler Reaktif Red 195'in hesaplanan miktarlarının deiyonize suda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Deneylerde konsantrasyonu 1000 mg/L olan stok çözeltiden hazırlanan 100 mg/L derişimli test çözeltileri kullanılmıştır.

Çözeltilerin pH ayarlamaları deneylerden önce H_2SO_4 ve NaOH ilavesi ile yapılmıştır. Çalışma çözeltisinin iletkenliğini sağlamak üzere destek elektroliti olarak NaCl kullanılmıştır.

Gerçek tekstil atıksuyu numunesi, Manisa'da bir tekstil fabrikasında bulunan ve boyama çözeltileri karışımını içeren bir çıkış suyundan alınmıştır.

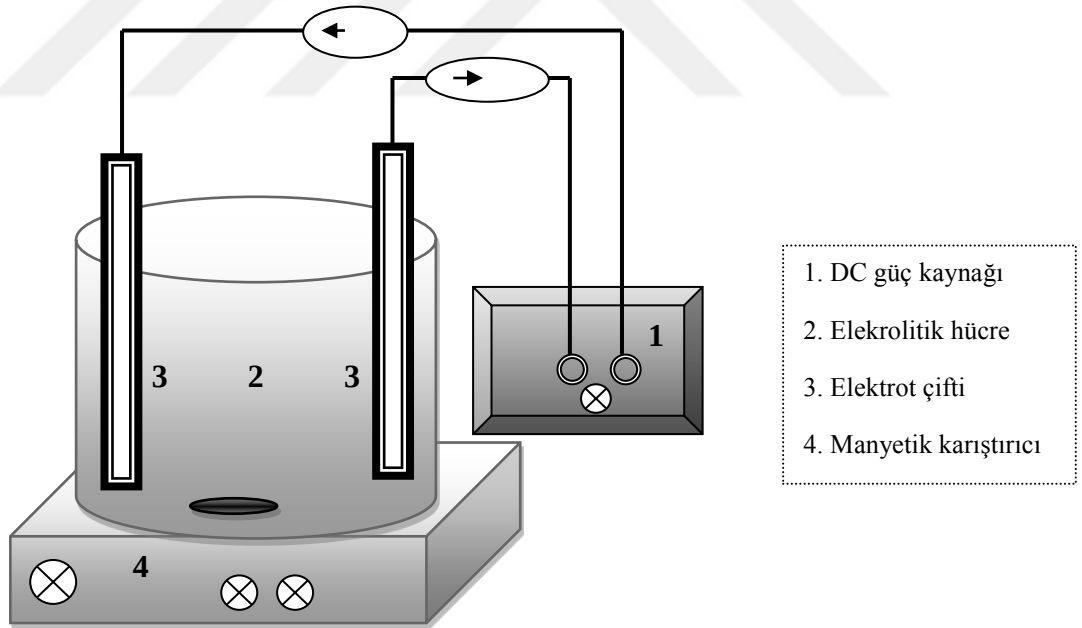
Kullanılan atıksuyun bazı karakteristik özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Çalışmada kullanılan gerçek tekstil atıksuyunun bazı özellikleri.

Parametre	Birim	Değer
pH		9.95
İletkenlik	mS/cm	4.1
Boyarmadde derişimi	mg/L	22.39
KOİ	mg/L	1680

2.2 Deney Düzenegi

Şekil 2.1 deneysel çalışmaların yapıldığı düzeneğin şematik bir gösterimine aittir. Elektrokimyasal renk giderim işlemleri kesikli bir elektrokimyasal reaktörde, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1: Şematik olarak elektrokoagülasyon çalışma sistemi.

Her bir deneyde 0,8 L'lik cam beherden oluşan reaktör 0,5 L boyarmadde test çözeltisi ile doldurulmuştur ve proses boyunca Yellowline MST Basic manyetik karıştırıcı ile 250 rpm'de karıştırılmıştır. 20cmx6cmx0.2cm boyutlarında

demir, çinko veya alüminyumdan imal edilmiş iki adet eşdeğer özellikli metal elektrot anot ve katot olarak sisteme monopolar paralel bağlanmıştır. Elektrotların arasındaki mesafe 5,5 cm olarak belirlenmiştir. Elektrotların çözelti ortamında kalan elektroaktif alanı yaklaşık 50 cm² olarak hesaplanmıştır. Elektrotlar, elektrik akımı kontrolü yapılabilen SUNLINE SL-3010D marka doğru akım güç kaynağına bağlanmıştır.

Somayajula ve ark. Reaktif Red 195 boyarmaddesinin elektrokimyasal arıtımı üzerinde farklı destek elektrolitlerinin etkisini çalışmış ve en iyi renk gideriminin NaCl elektroliti kullanıldığında sağlandığını bulmuşlardır [57]. Bu sonuca dayanarak elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan boyarmadde çözeltilerinin elektriksel iletkenliğini sağlamak üzere 2 g/L derişimini sağlayacak şekilde NaCl elektroliti ilave edilmiştir.

Arıtım ortamından belirli zaman aralıklarında alınan numuneler HERMLE Z 206 A santrifüjden geçirildikten sonra, pH ve iletkenlik özellikleri HANNA Edge multiparametre ile izlenmiştir ve arıtım zamanı boyunca herhangi bir değere sabitlenmemiştir. Boyarmadde konsantrasyonunu belirlemek için çözelti ortamından alınan örneklerin absorbansı DR-LANGE CADAS 30S spektrofotometre ile ölçülmüştür. Reaktif Red 195 boyarmaddesi için maksimum dalga boyu olan $\lambda_{max}=540$ nm’de absorbans ölçümleri yapılmıştır.

Her bir deneysel işlemten sonra elektrotlar ve elektrokimyasal hücre, bir sonraki uygulamada olabilecek pasivasyonu önlemek amacıyla HCl çözeltisi ve ardından deiyonize su ile iyice temizlenmiştir. Pasivasyon elektrokimyasal reaktörde kullanılan elektrotların üzerinde boyarmadde ya da başka maddelerin birikmesi ve iyonlaşmanın kısmi olarak engellenmesidir [44]

Atıksu ile çalışılan numunelerin KOİ değerlerinin ölçümleri Spectroquant Pharo 300 spektrofotometre ile alınmıştır.

2.3 Deneysel Değişkenler

Elektrokimyasal arıtım prosesinin çalışma parametreleri akım yoğunluğu, başlangıç pH'sı, reaksiyon süresi ve elektrot türü olarak tasarlanmıştır. Bu kapsamda akım yoğunluğu 10, 20 ve 40 mA/cm² değerlerinde uygulanmıştır. Elektrokimyasal arıtım ortamının başlangıç pH'sını incelemek için asidik koşullarda pH=4, bazik koşullarda ise pH=8 değeri seçilmiştir. Elektrot türünün etkisini incelemek için alüminyum, çinko ve demir plakalar elektrot olarak kullanılmıştır. Reaksiyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 45. dakikalarda numune alınarak iletkenlik, pH, sıcaklık ve absorbans ölçümleri yapılmıştır.

2.4 Gerçek Tekstil Atıksuyu ile Deneyin Yapılışı

Kesikli elektrokimyasal reaktöre alınan 0,5 L hacminde atıksu pH düzenlemesi yapmaksızın, sentetik çözeltiler ile belirlenen optimum akım yoğunluğu değeri olan $j=40$ mA/cm²'de elektrokoagülasyon prosesine tabi tutulmuştur. Renk giderim verimini hesaplamak için 1., 5., 10., 15., 20., 25., 30. ve 45. dakikada alınan numuneler absorbans tayini için spektrofotometrede ölçüme tabi tutulmuştur. 1., 10., 20. ve 45. dakikada alınan numuneler ise KOİ ölçümüne tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal arıtımın yapıldığı kesikli reaktör manyetik karıştırıcının üzerinde 250 rpm hızında karıştırılmıştır. Doğru akım güç kaynağı üzerinde bulunan akım regülasyon düğmeleri ile akım değeri sabitlenerek arıtım işlemi başlatılmıştır. Yukarıda verilen reaksiyon süresi değerlerinde alınan numuneler santrifüj işleminden geçirilerek çöktürme işlemi sağlandıktan sonra sulu fazdan alınan örneğin boyarmadde ve KOİ derişimleri belirlenmiştir. Spektrofotometrede Reaktif Red 195 boyarmaddesi için daha önce belirlenmiş olan 540 nm dalga boyu ayarlanarak absorbans ölçülmüştür. Kaydedilen değerlerin lineer kalibrasyon eğrisi ile gerekli hesaplamaları yapılarak yüzde renk giderim verimi bulunmuştur.

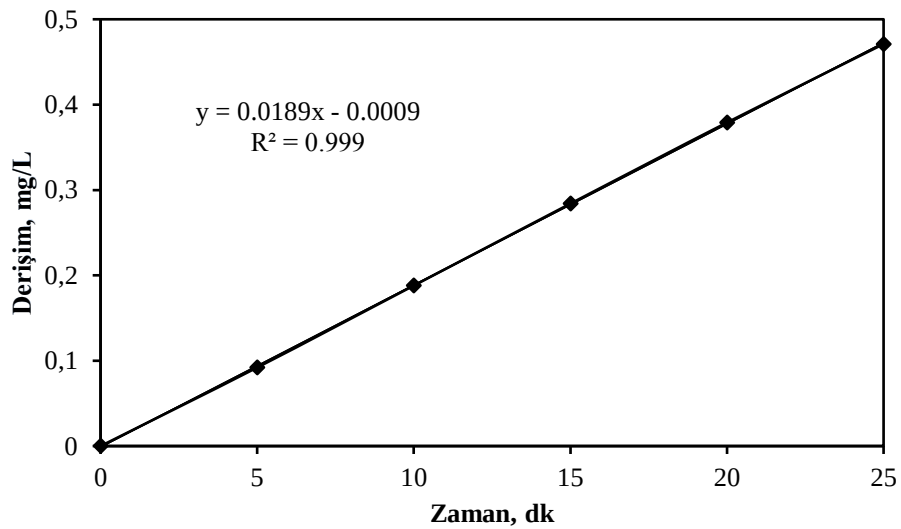
2.5 Analiz

Elektrokoagülasyon çalışmalarında elde edilen renk giderim verimini hesaplamak amacıyla, öncelikle Reaktif Red 195 boyarmaddesinin spektrofotometrede maksimum piki verdiği dalga boyu değeri belirlenmiş ve çalışma yapılacak olan dalga boyu değeri $\lambda_{\text{max}}=540$ nm olarak tespit edilmiştir.

Boyarmadde derişimlerini hesaplamak için Lambert-Beer Yasası ($A=\epsilon.b.C$) temelinde lineer kalibrasyon metodu kullanılarak, Şekil 2.2’de verilen bir çalışma grafiği ve doğru denklemi oluşturulmuştur.

Deneysel çalışma boyunca belirlenmiş zaman aralıklarında elektrokoagülasyon reaktöründen alınan numunelerin absorpsanları spektrofotometrede ölçüldükten sonra hücrede kalan boyarmadde konsantrasyonu hesaplanmıştır.

KOİ ölçümleri için Spectroquant Pharo 300 spektrofotometre’den yararlanılmıştır. KOİ analizinde Standart Metot prosedürlerine uygun olarak kapalı reflux kolorimetrik metot uygulanmıştır [62].



Şekil 2.2: Boyarmadde derişimlerinin hesaplanmasında kullanılan çalışma grafiği.

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde kullanılan ve tekstil atıksularında giderilmesi gereken boyarmaddelerden biri olan Reaktif Red 195'in elektrokoagülasyon prosesi ile sentetik çözeltiden ve gerçek tekstil atıksuyundan giderimi çalışılmıştır.

Proses, kesikli bir elektrokimyasal reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğu, başlangıç pH'sı, reaksiyon süresi ve elektrot türünün proses verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar renk giderim verimi yüzdesi ve KOİ giderim verimi yüzdesi bakımından değerlendirilmiştir.

3.1 Reaktif Red195 Boya Çözeltisinin Elektrokoagülasyon ile Renk Giderimi

Kesikli sistemde gerçekleştirilen elektrokoagülasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 3.1-3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Alüminyum elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=4).

	t (dk)	pH	T (°C)	S (mS/cm)	V (volt)	A (abs)	C (mg/L)	Renk Giderim Verimi (%)
j=10 mA/cm ²	1	5,82	21,5	2,91	30,7	1,574	83,23	16,77
	5	7,82	23	2,85	30,7	1,277	67,52	32,48
	10	8,42	25,2	2,90	28	0,804	42,49	57,51
	15	8,71	27,5	2,88	27,4	0,532	28,10	71,90
	20	8,94	29,1	2,89	26,5	0,351	18,52	81,48
	25	9	30,5	2,85	25,8	0,226	11,91	88,09
	30	8,95	32,1	2,80	25,3	0,139	7,31	92,69
	45	9,1	34	2,92	23,5	0,05	2,60	97,40
j=20 mA/cm ²	1	5,11	20,7	4,72	30,7	1,123	59,37	40,63
	5	8,17	23	4,78	28	1,227	64,87	35,13
	10	8	26,4	4,79	27	0,339	17,89	82,11
	15	9,18	28,9	4,77	25,4	0,778	41,12	58,88
	20	9,08	31,6	4,79	24,2	0,473	24,98	75,02
	25	9,3	33,1	4,69	23,4	0,477	25,19	74,81
	30	9,22	35,4	4,69	22,6	0,289	15,24	84,76
	45	9,9	36,9	4,69	20,9	0,169	8,89	91,11
j=40 mA/cm ²	1	8,95	18,9	8,60	28,6	1,6	84,61	15,39
	5	8,88	22,8	8,19	25,4	1,372	72,54	27,46
	10	9,38	27,3	8,51	22,6	1,144	60,48	39,52
	15	8,62	30,4	8,39	20,9	0,639	33,76	66,24
	20	8,77	34,8	8,51	19,6	0,246	12,97	87,03
	25	9,06	36,7	8,31	18,7	0,188	9,90	90,10
	30	8,98	38,6	8,19	18	0,096	5,03	94,97
	45	9,79	40,6	9,11	16,1	0,023	1,17	98,83

Tablo 3.2: Alüminyum elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=8).

	t (dk)	pH	T (°C)	S (mS/cm)	V (volt)	A (abs)	C (mg/L)	Renk Giderim Verimi (%)
j=10 mA/cm ²	1	8,11	27,5	0,95	27	1,517	80,22	19,78
	5	8,33	28,7	0,94	25,8	0,855	45,19	54,81
	10	8,66	29,8	0,93	26,1	0,14	7,36	92,64
	15	8,83	31,2	0,95	28,8	0,204	10,75	89,25
	20	8,91	31,7	0,93	27,7	0,044	2,28	97,72
	25	8,96	33,6	0,95	26,8	0,06	3,13	96,87
	30	8,98	34,5	0,96	26,1	0,048	2,49	97,51
	45	9,27	34,1	0,96	24,4	0,086	4,50	95,50
j=20 mA/cm ²	1	8,5	28,7	3,83	26	1,511	79,90	20,10
	5	8,8	30,8	3,84	24,1	0,509	26,88	73,12
	10	9,23	31,7	3,25	22,4	0,212	11,17	88,83
	15	9,28	35	3,66	21,2	0,115	6,04	93,96
	20	9,3	36,2	3,81	20	0,11	5,77	94,23
	25	9,72	36,2	3,79	19,8	0,06	3,13	96,87
	30	9,7	39,4	3,62	19	0,051	2,65	97,35
	45	9,77	39	3,87	18,1	0,033	1,70	98,30
j=40 mA/cm ²	1	8,5	28,2	5,11	27,2	1,604	84,82	15,18
	5	8,86	32	5,20	24,9	1,132	59,85	40,15
	10	8,18	36,2	5,20	22,6	0,212	11,17	88,83
	15	8,53	39	5,22	21	0,278	14,66	85,34
	20	8,71	42,4	5,14	20,1	0,195	10,27	89,73
	25	8,9	44,5	5,15	19,4	0,107	5,61	94,39
	30	8,65	47,1	5,17	18,7	0,034	1,75	98,25
	45	9,48	46,9	5,23	17,1	0,026	1,33	98,67

Tablo 3.3: Çinko elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=4).

	t (dk)	pH	T (°C)	S (mS/cm)	V (volt)	A (abs)	C (mg/L)	Renk Giderim Verimi (%)
j=10 mA/cm ²	1	9,6	21,6	2,84	30,8	1,588	83,97	16,03
	5	10,92	23,3	2,78	27	1,433	75,77	24,23
	10	11,42	25,1	3,05	24,8	1,311	69,32	30,68
	15	11,64	26,3	3,43	22,2	1,167	61,70	38,30
	20	11,8	27,8	3,73	30,7	1,044	55,19	44,81
	25	11,82	29,7	4,68	30,7	0,963	50,90	49,10
	30	11,73	31	4,66	27,2	0,917	48,47	51,53
	45	11,58	33	4,53	25	0,674	35,61	64,39
j=20 mA/cm ²	1	8,74	22	5,24	27	1,612	85,24	14,76
	5	11,25	24,5	5,40	24	1,494	79,00	21,00
	10	11,64	27,2	5,80	21	1,293	68,36	31,64
	15	11,7	29,3	6,07	22,2	1,124	59,42	40,58
	20	11,8	31	6,53	27,3	1,035	54,71	45,29
	25	11,78	33	6,45	24,6	0,896	47,36	52,64
	30	11,62	36	6,35	22,1	0,804	42,49	57,51
	45	11,56	39	6,20	15,6	0,53	27,99	72,01
j=40 mA/cm ²	1	11,31	23	8,96	30,8	1,527	80,75	19,25
	5	11,76	27	8,90	23,6	1,288	68,10	31,90
	10	11,93	30,1	9,62	30,8	1,091	57,68	42,32
	15	11,75	35	9,50	22,8	1,023	54,08	45,92
	20	11,6	38,8	9,63	20	0,858	45,35	54,65
	25	11,5	40,5	9,10	16,2	0,699	36,94	63,06
	30	11,33	41,5	9,01	15,4	0,344	18,15	81,85
	45	10,51	22	8,62	15,3	0,05	2,60	97,40

Tablo 3.4: Çinko elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=8).

	t (dk)	pH	T (°C)	S (mS/cm)	V (volt)	A (abs)	C (mg/L)	Renk Giderim Verimi (%)
j=10 mA/cm ²	1	8,8	25,4	1,37	31	1,329	70,27	29,73
	5	10,17	27	1,40	31	1,426	75,40	24,60
	10	11,16	28,9	1,57	27	1,314	69,48	30,52
	15	11,36	30,6	1,74	24,9	1,123	59,37	40,63
	20	11,52	31,9	1,95	31,1	0,935	49,42	50,58
	25	11,24	33,5	1,68	24,1	0,871	46,04	53,96
	30	11,07	34,3	1,61	24,3	0,762	40,27	59,73
	45	10,6	36	1,46	24,3	0,679	35,88	64,12
j=20 mA/cm ²	1	10,21	25,8	2,72	26,6	1,537	81,27	18,73
	5	11,17	27,7	2,85	23,5	1,44	76,14	23,86
	10	11,54	29,9	3,28	21,7	1,207	63,81	36,19
	15	11,71	31,3	3,67	31,1	1,066	56,35	43,65
	20	11,78	34,1	4,24	25,6	0,944	49,90	50,10
	25	11,68	36,1	3,89	24,8	0,946	50,01	49,99
	30	11,75	37,3	4,24	19	0,802	42,39	57,61
	45	11,64	38,7	3,98	16,9	0,56	29,58	70,42
j=40 mA/cm ²	1	10,03	25,9	5,28	25,6	1,552	82,07	17,93
	5	11,19	29,1	5,50	22,1	1,344	71,06	28,94
	10	10,94	32,6	5,38	21	1,095	57,89	42,11
	15	10,92	35,2	5,47	19,4	0,941	49,74	50,26
	20	10,95	36,8	5,42	18,4	0,872	46,09	53,91
	25	10,9	38,9	5,40	17,6	0,797	42,12	57,88
	30	10,8	41,7	5,40	17,1	0,657	34,71	65,29
	45	10,47	49,1	5,33	15,3	0,079	4,13	95,87

Tablo 3.5: Demir elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=4).

	t (dk)	pH	T (°C)	S (mS/cm)	V (volt)	A (abs)	C (mg/L)	Renk Giderim Verimi (%)
j=10 mA/cm ²	1	5,43	21	2,72	25	1,616	85,45	14,55
	5	9,1	23,5	2,72	23,4	0,045	2,33	97,67
	10	10,4	24,1	2,70	22,3	0,029	1,49	98,51
	15	10,87	26,2	2,76	21,5	0,028	1,43	98,57
	20	10,9	28,2	2,80	21	0,008	0,38	99,62
	25	10,9	29	2,80	20,3	0,062	3,23	96,77
	30	10,94	30,2	2,82	19,9	0,06	3,13	96,87
	45	11,07	32	2,91	18,8	0,083	4,34	95,66
j=20 mA/cm ²	1	5,6	22,3	4,00	27	1,6	84,61	15,39
	5	10,07	24,5	3,90	25	0,094	4,93	95,07
	10	10,65	26,5	3,98	22,5	0,087	4,56	95,44
	15	10,94	28,6	4,04	21,3	0,086	4,50	95,50
	20	11,01	30,8	4,14	20,5	0,061	3,18	96,82
	25	11,08	31,6	4,12	19,8	0,068	3,55	96,45
	30	11,09	34,8	4,22	18,9	0,029	1,49	98,51
	45	11,12	35,2	4,30	16,6	0,022	1,12	98,88
j=40 mA/cm ²	1	7,48	22,4	5,76	28	0,34	17,94	82,06
	5	10,84	26	5,80	25,1	0,06	3,13	96,87
	10	11,06	30,6	5,91	22,5	0,053	2,76	97,24
	15	11,2	33	6,16	21,1	0,107	5,61	94,39
	20	11,18	36,7	6,36	19,8	0,04	2,07	97,93
	25	11,12	39	6,26	19	0,021	1,06	98,94
	30	11,08	41,4	6,50	18,4	0,055	2,86	97,14
	45	11	42,6	6,48	17,1	0,045	2,33	97,67

Tablo 3.6: Demir elektrot ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları (başlangıç pH=8).

	t (dk)	pH	T (°C)	S (mS/cm)	V (volt)	A (abs)	C (mg/L)	Renk Giderim Verimi (%)
j=10 mA/cm ²	1	8.11	27,2	1,65	27,1	1,48	78,26	21,74
	5	10	28,6	1,64	25,9	0,028	1,43	98,57
	10	10,16	30,2	1,65	24,9	0,015	0,75	99,25
	15	10,44	31	1,68	24,1	0,022	1,12	98,88
	20	10,48	32,2	1,66	23,4	0,017	0,85	99,15
	25	10,53	33,3	1,66	22,8	0,012	0,59	99,41
	30	10,65	34,7	1,69	22,4	0,032	1,65	98,35
	45	10,84	35,8	1,80	20,9	0,022	1,12	98,88
j=20 mA/cm ²	1	10,45	22,7	2,61	31,1	1,412	74,66	25,34
	5	10,89	25	2,68	27,8	0,024	1,22	98,78
	10	10,2	27,1	2,49	25,8	0,018	0,90	99,10
	15	10,65	28,8	2,65	24,5	0,018	0,90	99,10
	20	10,69	31,7	2,69	23	0,017	0,85	99,15
	25	10,76	33,2	2,56	22,7	0,009	0,43	99,57
	30	10,84	34,7	2,61	22,4	0,01	0,48	99,52
	45	10,81	38	2,65	21,1	0,009	0,43	99,57
j=40 mA/cm ²	1	10,68	22,5	5,20	27,7	0,365	19,26	80,74
	5	10,69	25,5	5,06	24,5	0,051	2,65	97,35
	10	10,81	29	5,13	21,9	0,075	3,92	96,08
	15	10,94	31,8	5,18	20,6	0,047	2,44	97,56
	20	10,87	34	5,35	19,5	0,028	1,43	98,57
	25	10,84	37,3	5,32	18,7	0,06	3,13	96,87
	30	10,84	38	5,29	18	0,019	0,96	99,04
	45	10,96	40,5	5,53	16,3	0,001	0,01	99,99

3.1.1 Akım Yoğunluğunun Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Elektrokoagülasyon reaktöründe elektrotlara verilen elektrik akımının elektrotun çözelti içinde kalan kısmına yani etkin yüzey alanına oranlanmasıyla “akım yoğunluğu” elde edilir.

$$j=I/A \quad (3.1)$$

Burada j akım yoğunluğunu (mA/cm²), I mA biriminde elektrik akımını ve A cm² biriminde elektroaktif alanı ifade etmektedir. Elektrotta elektroaktif alan sabit bir değerde tutulduğundan, akım yoğunluğunun artırılması ancak akımın artırılması yoluyla sağlanmıştır.

Reaktif Red 195 boyarmaddesi için renk giderim verimi eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Renk Giderim verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada verilen C₀, başlangıçtaki boyarmadde derişimi, C_t, t anındaki boyarmadde derişimini ifade etmektedir.

Akım yoğunluğu, tüm elektrokimyasal işlemlerde en önemli parametrelerden biridir, çünkü pıhtılaştırıcı dozaj ve kabarcık üretimi, flokların büyüklüğü ve iyileştirme oranı, elektrokoagülasyonun etkinliği üzerinde bir etkiye sahip olabilen bu parametrenin temelinde belirlenir. Akım yoğunluğu anot çözünme hızını belirgin bir düzeyde artırır. Akım yoğunluğu ne kadar yüksek olursa, metal iyonu üretimi o kadar hızlı olur. Bu, metal hidroksit floklarının sayısında bir artışa neden olur ve böylelikle kirletici madde uzaklaştırma etkinliği artar. Akım yoğunluğunun optimum akım yoğunluğu değerinin üzerine çıkması, kirletici temizleme verimliliğindeki artışla sonuçlanmaz, çünkü kirleticinin çökertilmesi için yeterli sayıda metal hidroksit parçası bulunur [63].

Reaktif Red 195 boyarmaddesini içeren sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon prosesi ile renk giderimi verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisini incelemek amacıyla 100 mg/L derişimli boya çözeltisi, 1., 5., 10., 15., 20., 25., 30. ve 45. dakikalarda numune almak üzere toplam 45 dakika

elektrokoagülasyon süresi, 250 rpm karıştırma hızı, 2 g/L derişimli NaCl elektroliti ve alüminyum, çinko ve demir elektrotlar kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yukarıda belirtilen çalışma koşullarında 10, 20 ve 40 mA/cm² akım yoğunluğu değerleri ile çalışılmıştır. Yapılan tüm testler sırasıyla hem asidik (başlangıç pH=4) koşullarda hem de bazik (başlangıç pH=8) koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Test süresince boya konsantrasyonu belirlendikten sonra renk giderimi verimi hesaplanmıştır. Elde edilen deney sonuçları Tablo 3.1-3.7’de verilmiştir. Farklı akım yoğunluğu değerleri için zamanla renk giderim verimi yüzdesinin değişimini gösteren grafikler Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

Renk giderim verimi, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi ile, elektrotların yapısına ve sulu ortamın pH değerine bağlı olarak farklı oranlarda artmıştır. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 en yüksek verimli akım yoğunluğu değerinin 40 mA/cm² olduğunu ve uygulanan çalışma parametrelerinde en yüksek renk giderim veriminin elde edilmesinin bu akım yoğunluğu değeri uygulanarak sağlanabileceğini açıkça göstermektedir. Ancak optimum işletme koşullarını tespit etmek için elde edilen sonuçların iyi analiz edilmesi gerekmektedir. Zira daha yüksek akım yoğunluğunun kullanımı verim açısından büyük bir fark oluşturmadığı halde işletme maliyetini belirgin bir şekilde arttırabilir.

Alüminyum elektrotlar kullanılarak, sırasıyla 10, 20 ve 40 mA/cm² yoğunluklarında 45 dakika sonra, sulu asidik ortamda (başlangıç pH = 4) %97, %91 ve %99 renk giderim verimi ve sulu bazik ortamda (başlangıç pH = 8) %95, %98 ve %99 renk giderim verimi elde edildi. Ayrıca, asidik başlangıç koşullarında ve 45 dakikalık operasyon sonunda j=10 mA/cm² akım yoğunluğu için %97,40 verim, j=20 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,11 verim ve j=40 mA/cm² akım yoğunluğu için %98,83 verim elde edilmiştir. Bazik başlangıç koşullarında yapılan deneylerde elde edilen renk giderim verimi değerleri incelendiğinde 20 dakikalık işlem sonunda j=10 mA/cm² akım yoğunluğu için %97,72 verim, j=20 mA/cm² akım yoğunluğu için 45 dakika sonunda %98,30 verim ve j=30 mA/cm² akım yoğunluğu için 45 dakika sonunda %98,67 verim elde edilmiştir. Proseste uygulanan akım yoğunluğu değeri elektrik sarfiyatını doğrudan etkilediğinden hem asidik hem de bazik başlangıç koşullarında en düşük akım yoğunluğu değeri olan

10 mA/cm² değerinin Al elektrot için optimum çalışma değeri olarak belirlenebileceği görülmektedir.

Çinko elektrotlar için, 10, 20 ve 40 mA/cm² akım yoğunluklarında 45 dakikalık işlem süresinden sonra asidik ortamda %64, %72 ve %97 ve bazik ortamda %10, %70 ve %96 boya giderim verimlerine ulaşılmıştır. Zn elektrot için asidik ve bazik başlangıç şartlarında en yüksek verimi sağlayan akım yoğunluğu değeri 40 mA/cm²'nin olduğu görülmektedir.

Elde edilen renk giderim verimi değerleri, çalışılan akım yoğunluklarında demir elektrotun alüminyum ve çinko elektrotlar üzerindeki üstün performansını göstermektedir. Ayrıca, kesikli elektrokoagülasyon hücresine demir elektrotlar bağlandığında tüm akım yoğunluklarında 5 dakikalık reaksiyon süresi içinde %95' ten daha fazla renk giderimi sağlanmıştır.

Demir elektrotlar için, asidik çözelti içerisinde, 10, 20 ve 40 mA/cm²' lik akım yoğunluklarında işlem verimi ilk beş dakikada %97,67, %95,07 ve %96,87'ye ve bazik çözelti içinde %98,57, %98,78 ve %97,35' e ulaşmıştır. 5 dakika reaksiyon süresinden sonra verimdeki artışlar oldukça yavaş ilerlemiştir. 10 dakika uygulama sonunda asidik koşullarda sırasıyla %98,51, %95,44 ve %97,24 verim sağlanırken bazik koşullarda %99,25, %99,10 ve %96,08 verime ulaşılmıştır. Ayrıca, demir elektrot ile yapılan deneyde 40 mA/cm² akım yoğunluğu için 45 dakikalık muamele sonucunda renk giderim verimi %99,99 oranında sağlanmıştır. Bu sonuçlara göre maliyeti arttırmadan en iyi renk gideriminin sağlanabileceği akım yoğunluğu değeri 10 mA/cm²'dir.

Asidik veya bazik başlangıç pH değerlerinin bazik değerlerin üstün olmasıyla birlikte oldukça yakın verimlerle sonuçlandığı şekillerden açıkça anlaşılmaktadır. Bu nedenle Reactive Red 195 boya çözeltisinin elektrokimyasal arıtım işleminde, demir elektrot ile çalışıldığında pH değerinde düzenleme yapılmadan arıtım yapılabilir.

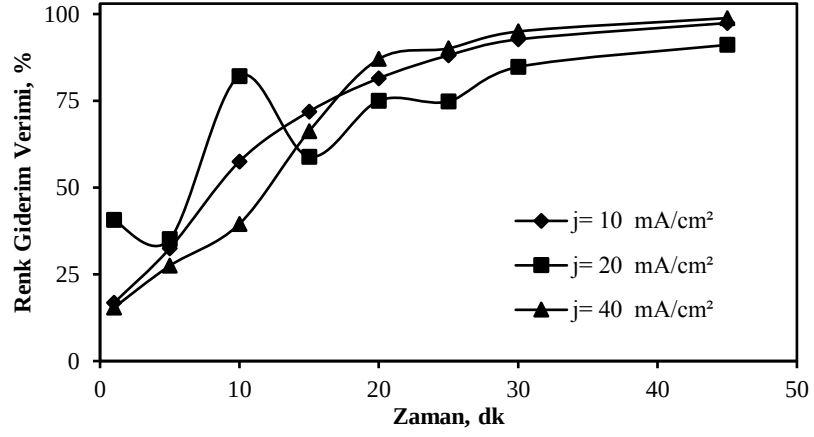
Elektrokoagülasyon prosesi boyunca sistemdeki akım yoğunluğu arttıķa, reaktördeki hava kabarcıklarının oluşum oranı artmakta, kabarcıkların boyutu

küçülmektedir ki bu durumda H_2 flotasyonu ile kirletici giderimi daha verimli olmaktadır [64].

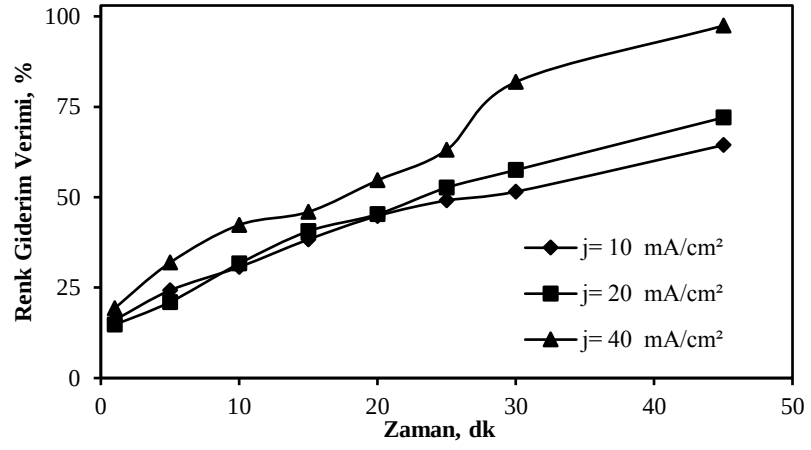
Uygulanan akım yoğunluğunun tasarımı, işlemin elektriksel enerji tasarrufu bakımından da önemlidir. Uygulanan akımın miktarı, prosesin elektrik enerjisi ihtiyacını doğrudan etkiler ve bu nedenle düşük hücre akımında yüksek proses verimliliği elde etmek için hücre içi akımın dikkatlice optimize edilmesi gerekir [65].

Şekil 3.3’de asidik pH koşullarında elektrokimyasal arıtıma tabi tutulan çözeltinin akım yoğunluğunun, elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 3.4’de bazik pH koşullarında akım yoğunluğunun, elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisini göstermektedir.

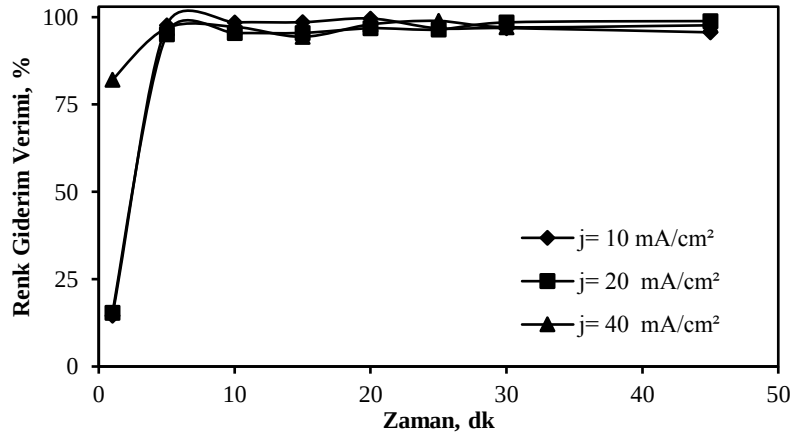
Grafikler dikkatlice incelenirse, akım yoğunluğundaki artışın, çözeltinin iletkenliğinde önemli bir artışa yol açtığı görülmektedir. Tüm elektrotlar için elde edilen veriler incelendiğinde uygulanan en yüksek akım yoğunluğu değeri olan 40 mA/cm^2 için hem asidik hem de bazik başlangıç koşullarında elektriksel iletkenliğin diğer elektrotlara kıyasla daha yüksek düzeyde olduğu ve asidik koşullardaki iletkenlik değerlerinin bazik koşullarda ölçülen iletkenlik değerlerine göre daha yüksek düzeyde olduğu görülmektedir. Bu durum asidik koşullar altında metal çözünürlüğünün ve metal iyonları salınımının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



a) Al elektrot

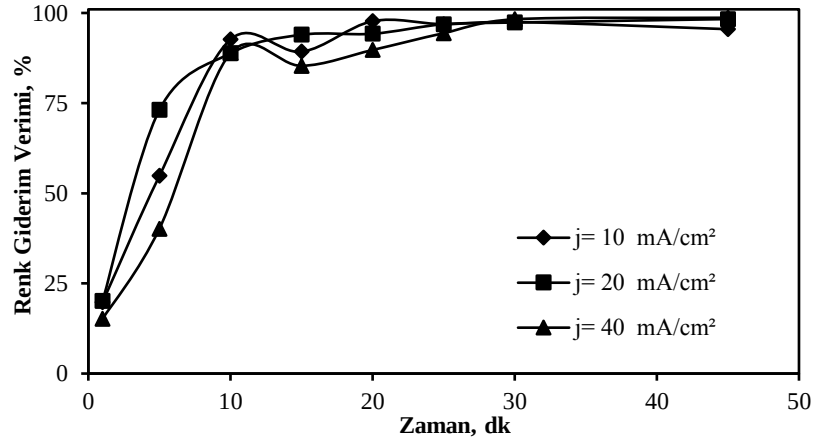


b) Zn elektrot

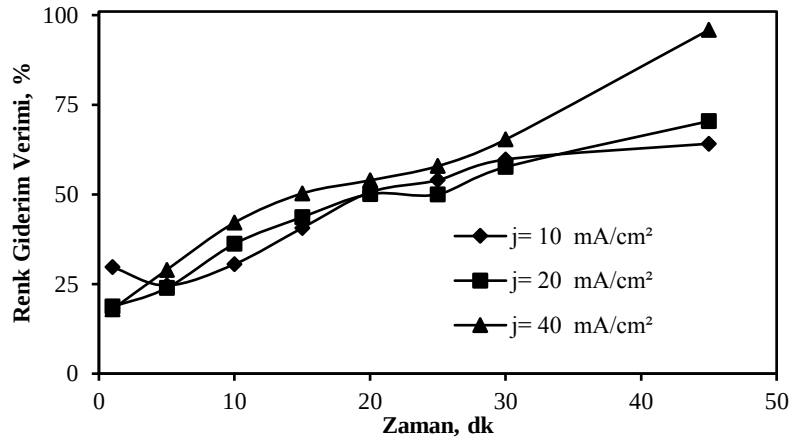


c) Fe elektrot

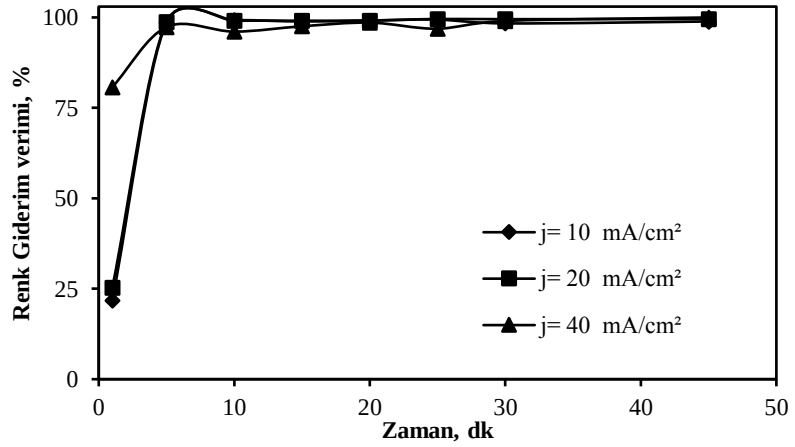
Şekil 3.1: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun renk giderim verimi üzerine etkisi a) Al elektrot b) Zn elektrot c) Fe elektrot (başlangıç pH=4).



a) (Al elektrot)

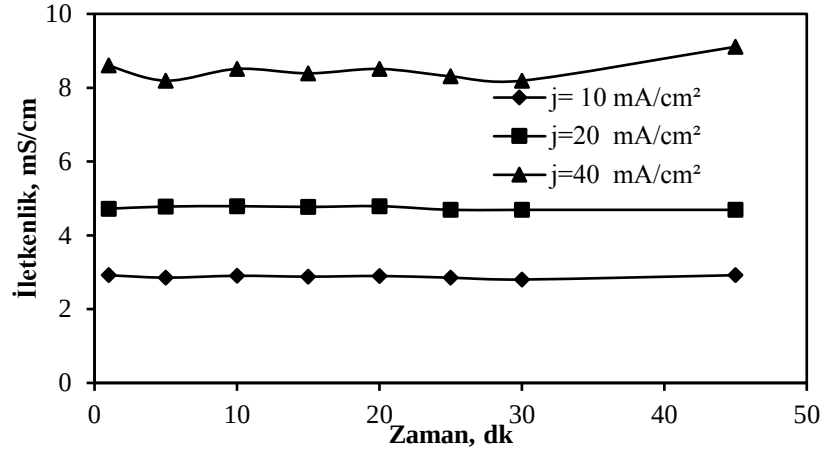


b) (Zn elektrot)

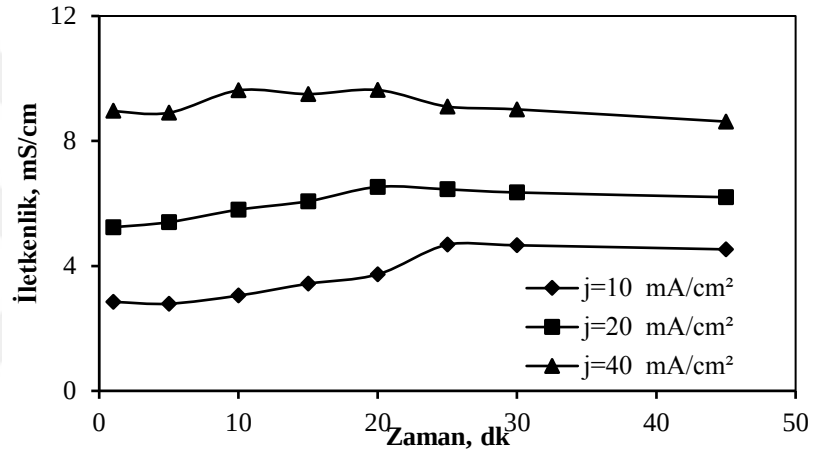


c) (Fe elektrot)

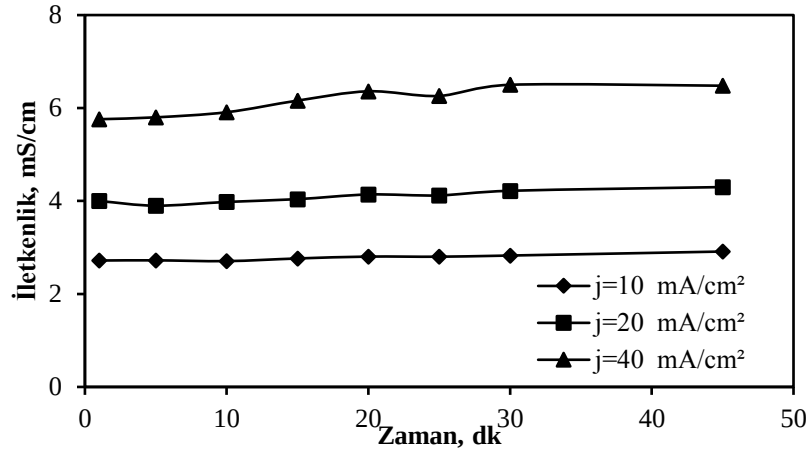
Şekil 3.2: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun renk giderim verimi üzerine etkisi a) Al elektrot b) Zn elektrot c) Fe elektrot (başlangıç pH=8).



a) (Al elektrot)

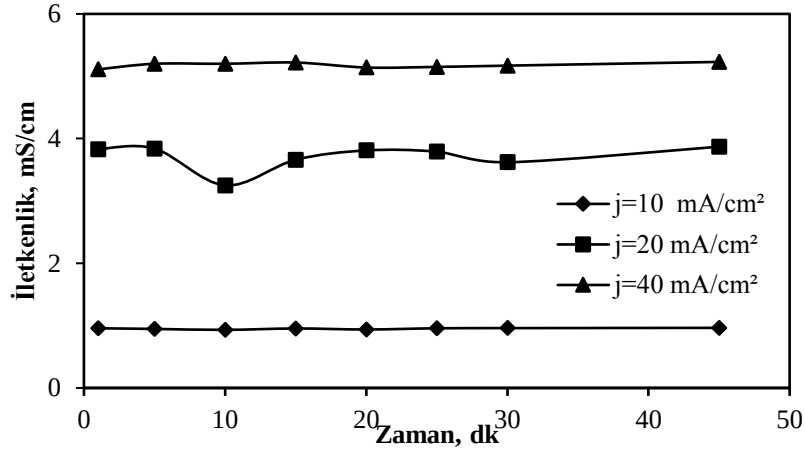


b) (Zn elektrot)

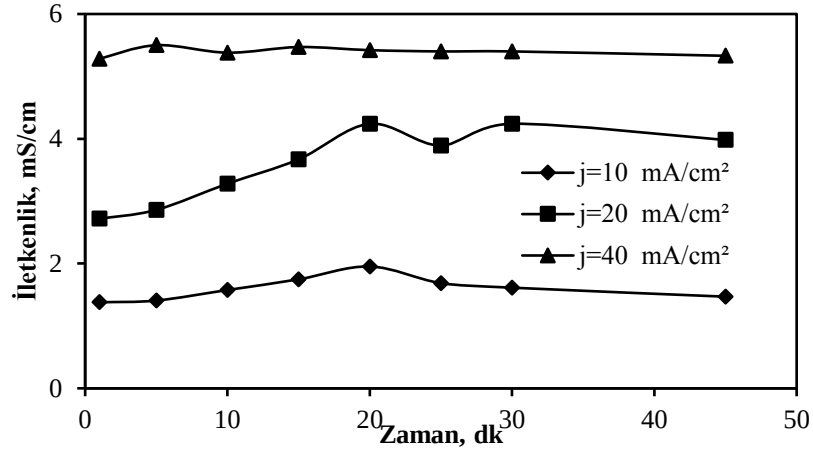


c) (Fe elektrot)

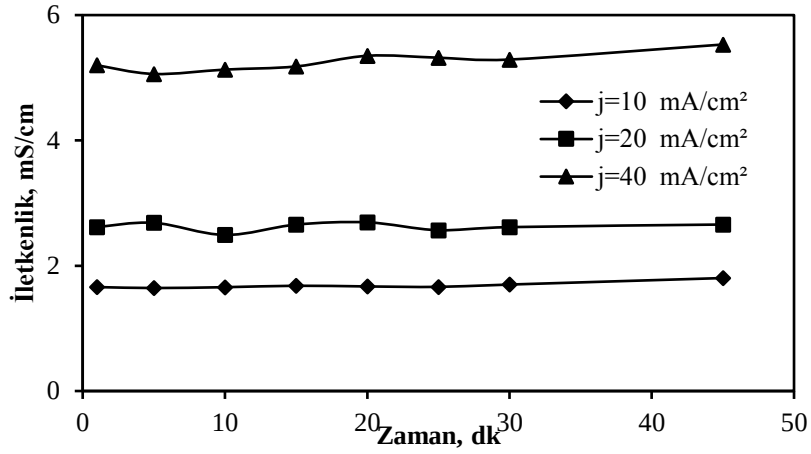
Şekil 3.3: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun elektrolitik iletkenlik üzerine etkisi a) Al elektrot b) Zn elektrot c) Fe elektrot (başlangıç pH=4).



a) (Al elektrot)



b) (Zn elektrot)



c) (Fe elektrot)

Şekil 3.4: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun elektrolitik iletkenlik üzerine etkisi a) Al elektrot b) Zn elektrot c) Fe elektrot (başlangıç pH=8).

3.1.2 Başlangıç pH'sının Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Elektrokoagülasyon işleminin etkinliği, arıtma ortamının pH'ından etkilenir, çünkü uygun pH değerleri sağlandığında metal iyonları çözülmüş kirleticileri çöktürerek ve adsorbe ederek veya süspanse edilmiş partikülleri destabilize ederek ve birleştirerek koagüle edilmiş türleri ve metal hidroksitleri oluşturabilir [66].

Başka bir deyişle, elektrokoagülasyonun mekanizmasının temellerini oluşturan adsorpsiyon ve koagülasyon, pH ile doğrudan ilişkilidir. Aynı zamanda pH, Fe^{+2} den Fe^{+3} oluşumunu sağlar ve arıtım ortamının pH'ı, pıhtılaştırıcı parçacıkların yüzey yükünü etkiler [67].

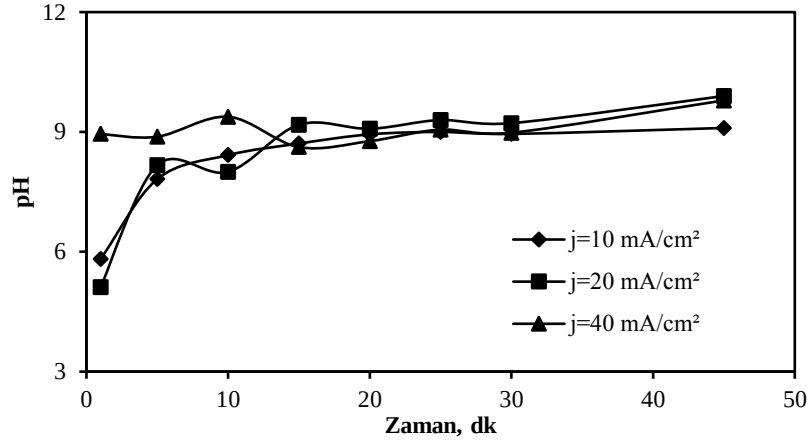
Çözeltide gerçekleşen elektrokimyasal arıtım işleminin reaksiyon aşamaları oldukça karmaşıktır. Bununla birlikte renk giderim işlemi, boya moleküllerinin hem elektrostatik çekim hem de fiziksel tuzaklama yoluyla adsorpsiyonunu kapsar. Demirin çözünmeyen metal hidroksitleri, yüzey komplekslemesi yoluyla boya moleküllerini uzaklaştırabilir. Bunun yanı sıra boya molekülünün, çökelme ve adsorpsiyon mekanizmalarıyla sulu bir kısmı bağlamaya uygun bir ligand karakter olarak dikkat çekebileceği varsayılır [1] [68].

Elektrokoagülasyon prosesi ile renk gideriminde, başlangıç pH'sının renk giderim etkinliği üzerindeki etkisiyle ilgili araştırma yapmak için bir asidik koşul ve bir bazik koşul olacak şekilde 4 ve 8 pH değerleri seçilerek deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışma, akım yoğunluğu değerleri 10, 20 ve 40 mA/cm², elektrokoagülasyon süresi 5'er dakika aralıklı olmak üzere 45 dakika, 100 mg/L boya konsantrasyonu, elektriksel iletkenliği sağlaması için 2 g/L NaCl elektroliti konsantrasyonu ve 250 rpm karıştırma hızı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla alüminyum, demir ve çinko elektrotlar kesikli reaktöre monopolar-paralel bağlanarak güç kaynağı çalıştırılmıştır.

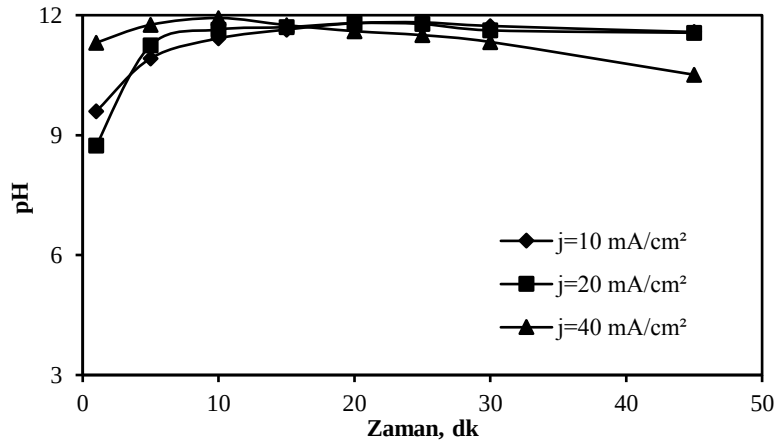
Bu şartlar altında yapılan arıtım testleri sonucunda çözelti ortamında kalan boyanın derişimi spektrofotometrik yöntem ile belirlenmiş ve renk giderme verimi hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara ait grafikler sırasıyla Tablo 3.1 – 3.7 ve Şekil 3.1 – 3.11'den takip edilebilir.

Şekillerden, asidik ve bazik başlangıç pH koşulları arasındaki renk giderim veriminin nihai değerlerinde çok az bir fark olduğu açıktır. Şekil 3.1 ve 3.2’de açıkça görüleceği gibi, boya giderim işlemi demir elektrot kullanıldığında ilk on dakikada büyük oranda tamamlanmıştır. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 alüminyum, çinko ve demir elektrotlar için çalışılan akım yoğunluklarında zamana karşılık pH’taki değişiklikleri gösterir.

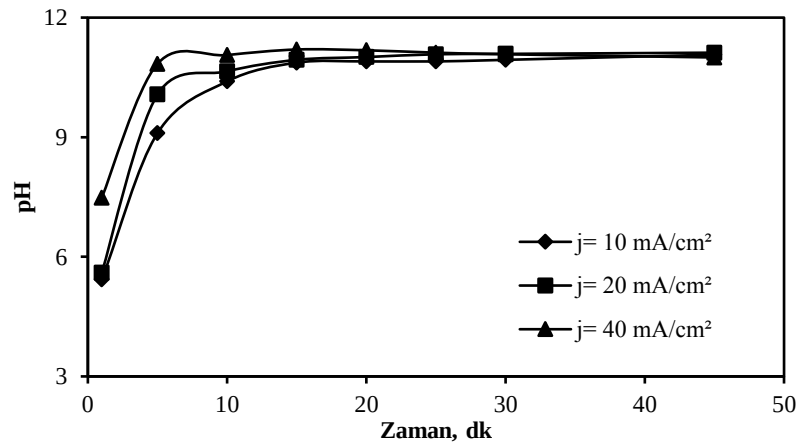
Çözelti ortamında meydana gelen reaksiyonlara göre, çözeltinin pH’ı işlem sırasında artma eğilimindedir. Alüminyum elektrot ile yapılan değerlerde düşük akım yoğunluğu değerleri olan 10 mA/cm² ve 20 mA/cm²’de 1. dakikada pH başlangıç değeri olan 4’ten sırasıyla 5.82 ve 5,11 değerine çıkarak daha yavaş bir artış gösterirken uygulanan en yüksek akım yoğunluğu değeri olan 40 mA/cm²’de 1. dakikada hızla 8,95 değerine çıkmıştır. Bazik (pH=8) başlangıç koşullarında alüminyum elektrot için çalışıldığında pH’daki değişim oldukça yavaş bir artış şeklinde seyretmiştir. Çinko elektrot ile asidik başlangıç koşullarında yapılan deneylerde pH başlangıç değeri olan 4’ten hızla sırasıyla 9.6, 8.74 ve 11,31 değerine ilk dakikada ulaşmış ve artarak devam etmiştir. Aynı şekilde çinko elektrot ile bazik başlangıç koşullarında çalışıldığında pH değeri hızlı bir şekilde artmıştır. Demir elektrot ile yapılan elektrokoagülasyon çalışmalarında ilk dakikadan sonra 5. dakikada pH değerlerinde hızlı bir artış görülmüştür. Bu durum, hücre içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının metal hidroksitlerini oluşturduğunu ve bu oluşumun hızla gerçekleşmesi ile birlikte renk ve kirletici gideriminin hızla sağlandığını ortaya koymaktadır. Tablo 3.1-3.7’den pH değerlerindeki değişim izlenebilir. Elektrokimyasal arıtım işleminin sonunda tüm testlerde pH 10 değerinin üzerine çıkmıştır.



a) (Al elektrot)

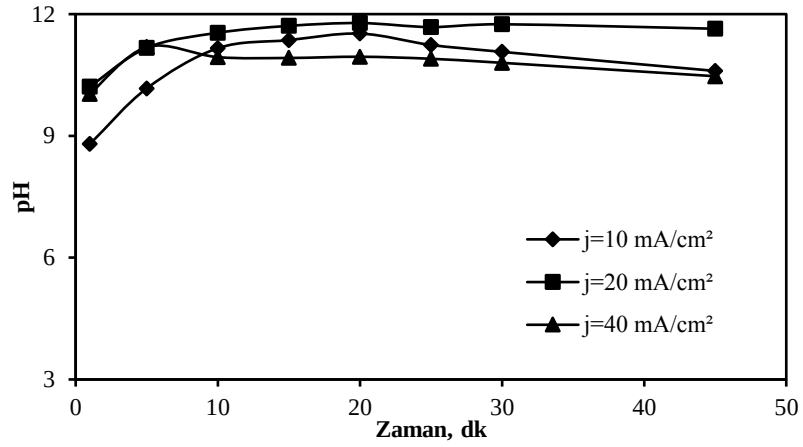


b) (Zn elektrot)

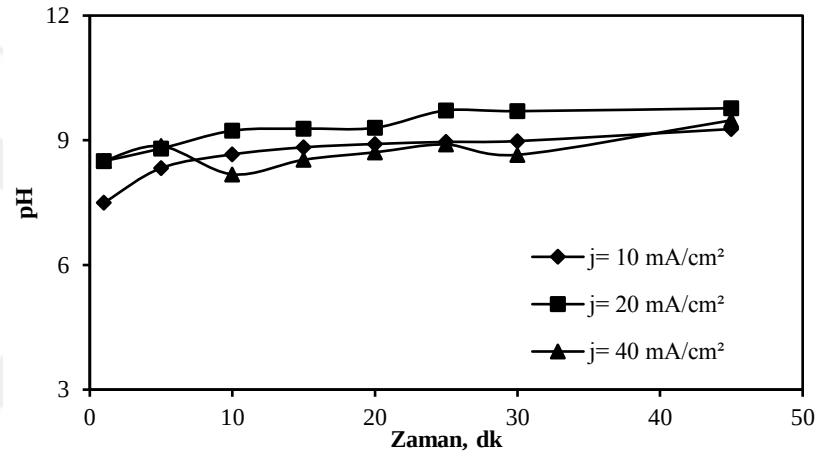


c) (Fe elektrot)

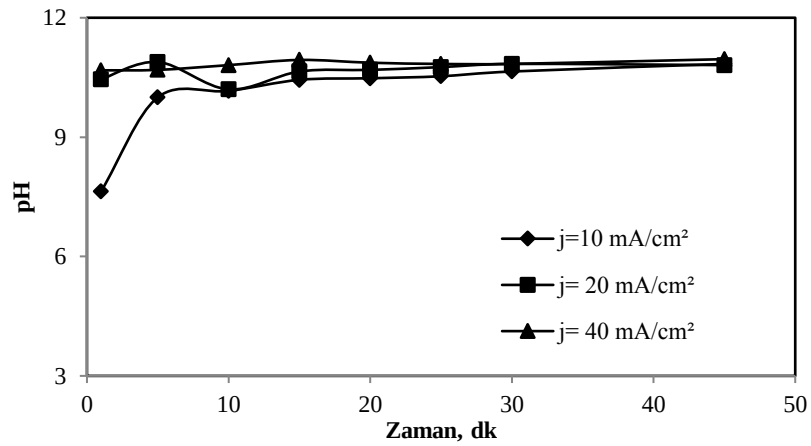
Şekil 3.5: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun pH değişimine etkisi a) Al elektrot b) Zn elektrot c) Fe elektrot (başlangıç pH=4).



a) (Al elektrot)



b) (Zn elektrot)



c) (Fe elektrot)

Şekil 3.6: Farklı elektrotlar için akım yoğunluğunun pH değişimine etkisi a) Al elektrot b) Zn elektrot c) Fe elektrot (başlangıç pH=8).

3.1.3 Reaksiyon Süresinin Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Arıtım prosesinde harcanan elektrik miktarını doğrudan etkileyen bir parametre olan reaksiyon süresi, optimum işletme maliyetini sağlayacak şekilde optimize edilmelidir. Çünkü proseste beklenen renk giderim verimi elde edildikten sonra arıtıma devam edilirse hem elektrik enerjisi hem de elektrotların kullanımı işletmede gereksiz maliyet artışına yol açacaktır. Reaksiyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla seçilen zaman değerleri ve deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 3.1-3.7’de verilmektedir.

Reaksiyon süresi, renk giderim amacıyla uygulanan elektrokoagülasyon işleminin arıtım verimliliğini etkiler, çünkü elektrottan üretilen Al^{+3} ve hidroksil iyonlarının üretim hızı zamanla değişir [69]. Proses boyunca giderim, kirleticilerin flokların içine hapsolması ve oluşan metal hidroksitlerinin üzerine adsorplanması ile gerçekleşir. Oluşan hidroksit miktarı ne kadar fazla ise kirliliklerin giderimi de o kadar yüksek bir düzeyde sağlanır. Bu da uygulanan akımın yanı sıra elektrokoagülasyon uygulama süresine bağlıdır [25]. Diğer bir deyişle, metal hidroksitlerin oluşumu ve safsızlıkların koagülasyonunun tamamlanması için proseste zamana ihtiyaç duyulur [70]. Bu yüzden çalışma süresi elektrokimyasal süreçte deneysel performans parametrelerinden biri olarak seçilmiştir.

Elektroliz süresinin etkisi çalışmada oluşturulan tüm şekillerden takip edilebilir, çünkü genel olarak grafikler elektroliz süresine karşı renk giderim etkinliği için çizilmiştir.

Bu çalışma boyunca boya çözeltisi üzerinde gerçekleştirilen tüm testlerde 1 dakika ile 45 dakika aralığında çalışılmıştır ve renk giderim verimi tüm akım yoğunluğu değerlerinde 45 dakika sonunda %95’ in üzerine ulaşmıştır.

En iyi renk giderim verimleri Al elektrot için %99, Zn elektrot için %97 ve Fe elektrot için %100 olmak üzere 45 dakikalık çalışma süresinin sonunda elde edilmiştir.

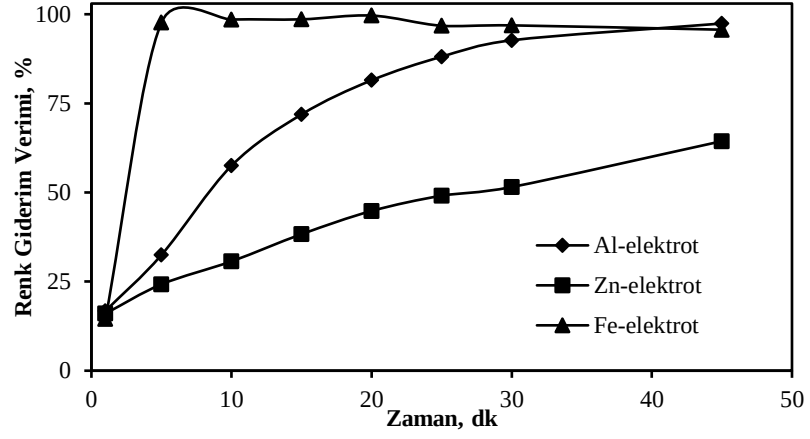
Demir elektrot için hem asidik hem de bazik başlangıç koşullarında tüm akım yoğunluğu değerlerinde ilk 5 dakikada proses veriminde hızlı bir artış olduğu ve %95’in üzerinde renk giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. Elektroliz

süresinin etkisi çalışmada oluşturulan tüm şekillerden takip edilebilir, çünkü genel olarak grafikler elektroliz süresine karşı renk giderim etkinliği için çizilmiştir.

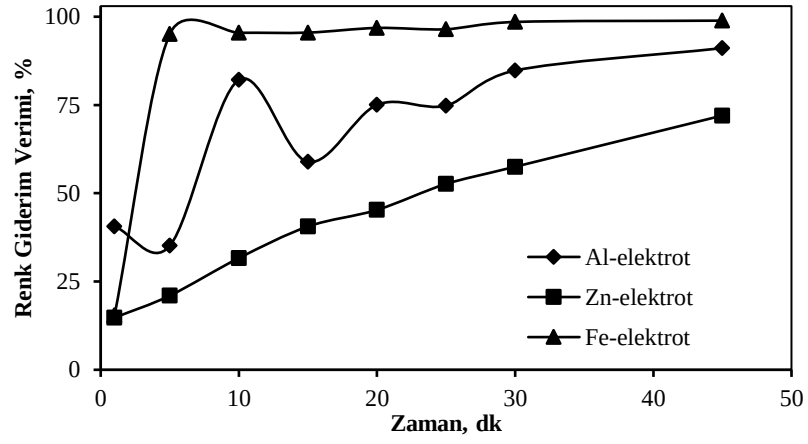
3.1.4 Elektrot Türünün Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Elektrot konfigürasyonu, atık sularda oluşturulan elektrokimyasal arıtım üzerinde önemli etkilere sahip olduğu için başka bir önemli parametre olarak kabul edilir. Elektrot malzemesinin uygun seçimi, elektrokoagülasyon işleminin verimi ile yakından ilgilidir. Elektrot malzemesinin yapısı, kirletici ayırma/çöktürme mekanizmalarını belirler [71]. Bu bilgiler ışığında bu çalışmada, alüminyum, çinko ve demir plakalar elektrotlar olarak sabitlendi ve işlemin renk giderim verimi bakımından karşılaştırıldı.

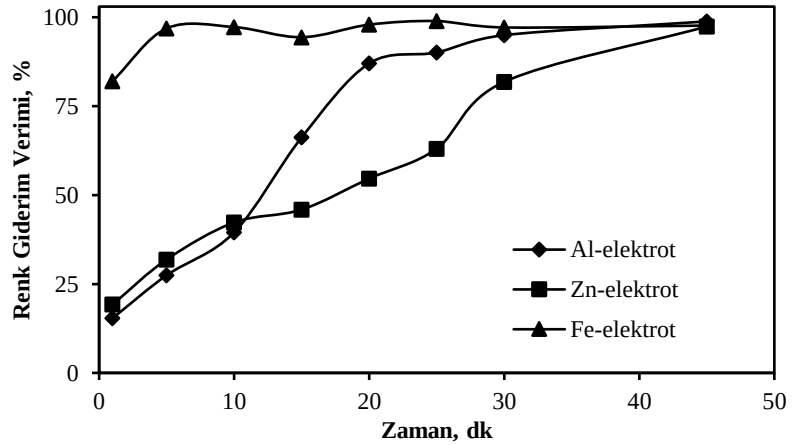
Şekil 3.7 ve 3.8’de sabit akım yoğunluğunda farklı elektrot malzemeleri için renk giderim veriminin zamana bağlı olarak çizilen grafiklerini göstermektedir. Şekil 3.7 ve 3.8’de görülebildiği gibi, demir elektrotla akım yoğunluğunun en düşük değeri olan 10 mA/cm^2 ’ de 5 dakikalık bir işlem后会 sonra %95’in üzerinde verim sağlanmıştır.



a) $j=10 \text{ mA/cm}^2$

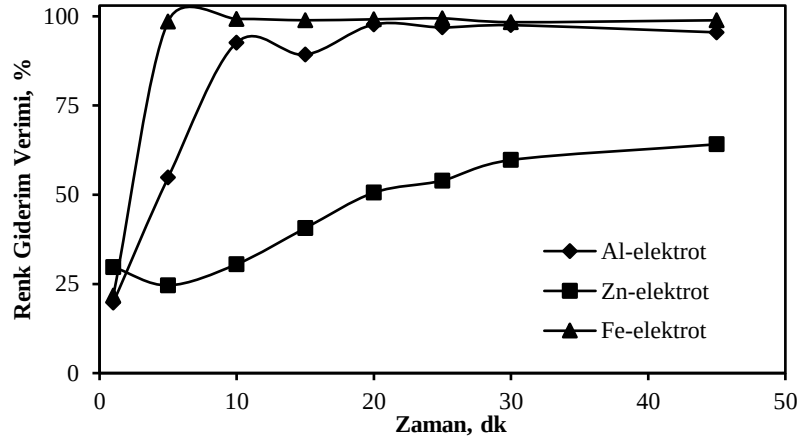


b) $j=20 \text{ mA/cm}^2$

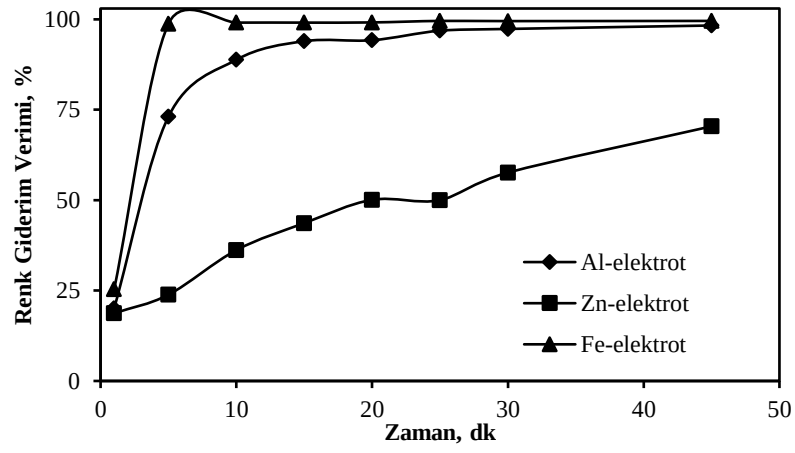


c) $j=40 \text{ mA/cm}^2$

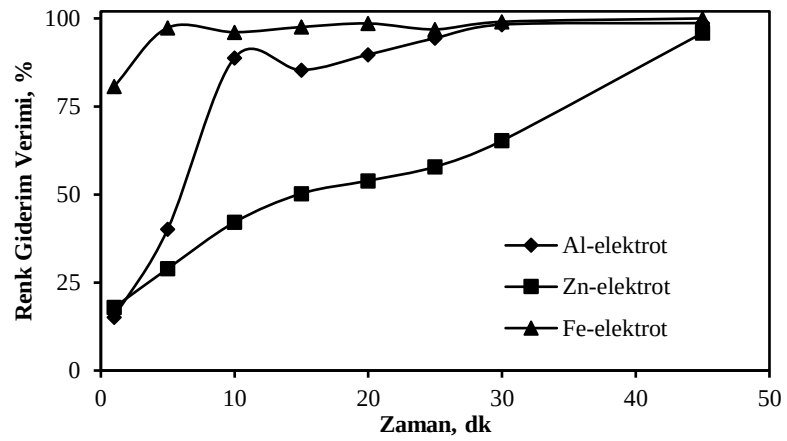
Şekil 3.7: Farklı akım yoğunlukları için elektrot türünün renk giderim verimine etkisi a) $j=10 \text{ mA/cm}^2$ b) $j=20 \text{ mA/cm}^2$ c) $j=40 \text{ mA/cm}^2$ (başlangıç pH=4).



a) $j=10 \text{ mA/cm}^2$



b) ($j=20 \text{ mA/cm}^2$)



c) ($j=40 \text{ mA/cm}^2$)

Şekil 3.8: Farklı akım yoğunlukları için elektrot türünün renk giderim verimine etkisi a) $j=10 \text{ mA/cm}^2$ b) $j=20 \text{ mA/cm}^2$ c) $j=40 \text{ mA/cm}^2$ (başlangıç pH=8).

3.2 Gerçek Atıksu ile Elde Edilen Bulgular

Gerçek atıksu kullanılarak uygulanan elektrokoagülasyon prosesi sonucunda elde edilen deney sonuçları Tablo 3.7’de gösterilmiştir.

Tablo 3.7: Gerçek atıksu ile yapılan deneylerde elde edilen deney sonuçları ($j=40 \text{ mA/cm}^2$).

	t (dk)	pH	T (°C)	S (mS/cm)	V (volt)	A (abs)	C (mg/L)	Renk Gideri m Verim i (%)	KOİ (mg/L)	KOİ Gideri m Verim i (%)
Al-elektrot	1	5,1	22,9	6,66	30,1	0,116	27,20	72,80	984	41,42
	5	6,14	27,3	6,81	25,5	0,115	26,97	73,03	-	-
	10	8,5	32,4	6,97	22,7	0,107	25,08	74,92	703	58,15
	15	9,27	34,1	6,88	21,3	0,087	20,35	79,65	-	-
	20	9,39	39,1	6,74	20	0,066	15,39	84,61	444	73,57
	25	9,58	41,4	6,86	19,3	0,044	10,19	89,81	-	-
	30	9,38	44,4	6,98	18,7	0,028	6,40	93,60	-	-
	45	10,21	50,4	7,13	16,2	0,026	5,93	94,07	1015	39,58
Zn-elektrot	1	6,07	23,4	8,09	27,1	0,339	79,91	20,09	1096	34,76
	5	7,11	26,3	8,28	23,7	0,234	55,09	44,91	-	-
	10	7,75	30,7	8,19	21,3	0,133	31,22	68,78	1010	39,88
	15	9,69	34,7	8,13	20,5	0,11	25,78	74,22	-	-
	20	11,01	37,3	8,37	18,9	0,087	20,35	79,65	1003	40,30
	25	11,29	39,6	8,77	17,8	0,087	20,35	79,65	-	-
	30	11,28	44,4	9,09	17,3	0,088	20,59	79,41	-	-
	45	11,5	44,6	10,15	15,9	0,083	19,40	80,60	989	41,13
Fe-elektrot	1	6,06	23,7	5,81	27,5	0,38	89,60	10,40	1188	29,28
	5	7,09	26,8	5,85	25,2	0,105	24,60	75,40	-	-
	10	8,77	30,9	5,61	23,7	0,023	5,22	94,78	864	48,57
	15	10,18	35,4	5,78	21,8	0,019	4,28	95,72	-	-
	20	11,26	37,9	6,26	20,9	0,046	10,66	89,34	704	58,09
	25	10,97	41,8	6,36	19,9	0,022	4,99	95,01	-	-
	30	11,31	46,1	6,63	18,1	0,009	1,91	98,09	-	-
	45	11,37	49,6	5,51	15,2	0,014	3,10	96,90	632	62,38

$$\text{KOİ Giderim verimi (\%)} = \frac{(\text{KOİ}_0 - \text{KOİ}_t)}{\text{KOİ}_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Eşitlikte verilen KOİ₀, başlangıçtaki KOİ derişimi (mg/L), KOİ_t, t anındaki KOİ derişimidir (mg/L).

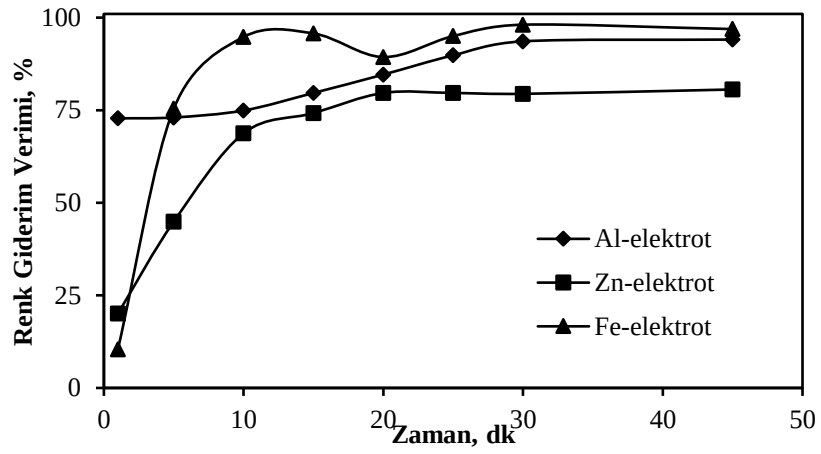
Gerçek tekstil atıksuyuna elektrokoagülasyon prosesi uygulanarak gerçekleştirilen arıtım ve renk giderim işlemlerinin sonuçları ve Şekil 3.9 – 3.11 incelendiğinde, sentetik çözeltilerinden farklı olarak, alüminyum elektrodun demir ve çinko elektroda kıyasla daha verimli olduğu görülmüştür.

Reaktif Red 195 boyarmaddesinin gerçek atıksudan giderimine elektrot türünün ve zamanın etkisi Şekil 3.9’da görülmektedir. Elektrotlar arasındaki bu durum, çözünmüş metallerin pH’a göre değişiminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir [72].

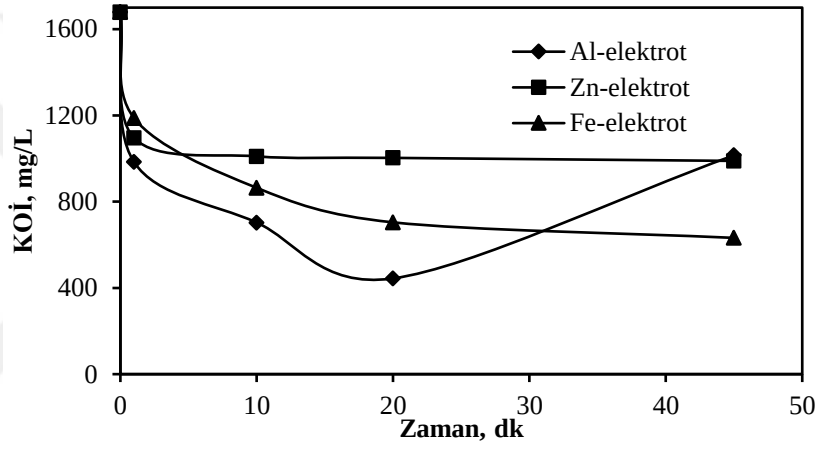
En yüksek renk giderim verimi demir elektrot ile 30 dakika sonunda %98 oranında elde edilmiştir.

En yüksek KOİ giderim verimi ise %74 oranında alüminyum elektrot ile 20 dakika reaksiyon süresi uygulandıktan sonra elde edilmiştir.

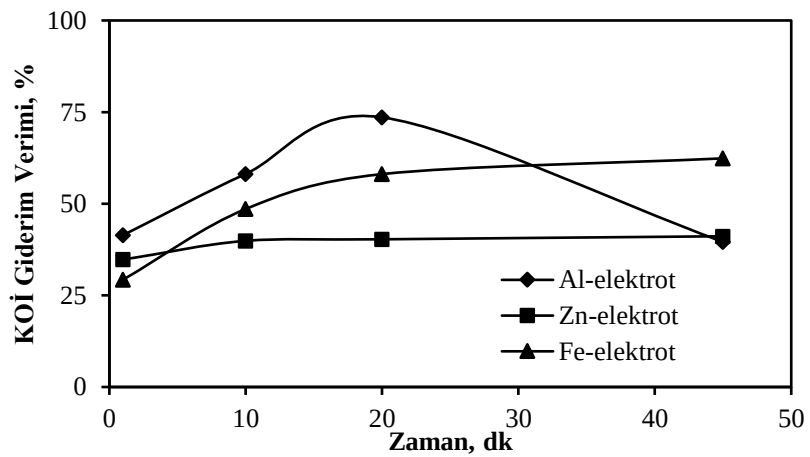
Reactive Red 195 ve bazı başka boyaların elektrokoagülasyon işlemi ile giderilmesine ilişkin deneysel sonuçların performansının, yakın zamanda literatüre geçmiş olan bazı çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılması Tablo 1.1’de sunulmaktadır. Tablo detaylı olarak incelendiğinde, farklı boyalar ve elektrot tipleri için arıtım işlemi parametrelerinin çeşitli kombinasyonları üretilebilir.



Şekil 3.9: Gerçek atıksuda elektrot türünün renk giderim verimine etkisi ($j=40 \text{ mA/cm}^2$).



Şekil 3.10: Gerçek atıksuda elektrot türünün KOİ giderimine etkisi ($j=40 \text{ mA/cm}^2$).



Şekil 3.11: Gerçek atıksuda elektrot türünün KOİ giderim verimine etkisi ($j=40 \text{ mA/cm}^2$).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tüm gelişmekte olan ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de endüstrileşme ve sanayileşmenin sonucu olarak su kirliliği meydana gelmektedir. Bu kirli suların özellikleri üretildiği sektöre göre değişiklik gösterir ve en uygun arıtım yönteminin seçiminde atıksu karakteristiği dikkate alınır. Elektrokoagülasyon prosesi basit ekipman ihtiyacı, az çamur oluşumu, işletim kolaylığı ve kısa sürede arıtım gibi avantajları ile günümüzde öne çıkmayı başarmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı tekstil endüstrisinde kullanılan Reaktif Red 195 boyar maddesinin elektrokoagülasyon yöntemi ile gideriminde akım yoğunluğu, elektrot türü, başlangıç pH'ı ve reaksiyon süresinden oluşan işletim parametrelerinin arıtım verimine etkilerinin ve optimum koşulların belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneysel çalışmalarda belirlenen zaman aralıklarında kesikli elektrokimyasal arıtım reaktöründen alınan örneklerde boya konsantrasyonu, iletkenlik, pH ve sıcaklık değerleri izlenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Deneyler kapsamında, Reactive Red 195 boyarmaddesinin elektrokoagülasyon işlemi ile sentetik çözeltilerden uzaklaştırılmasının, 45 dakikalık çalışma süresi boyunca demir, alüminyum ve çinko elektrotları kullanılarak renk giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Çalışma ayrı ayrı asidik ve bazik başlangıç koşullarında başlatılarak ortam pH'sının proses verimine etkisi izlenmiştir. Bu çalışmada, demir elektrot uygulanarak 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu için 5 dakikada asidik başlangıç koşullarında %97,67 ve bazik başlangıç koşullarında %98,57'dir. Elektrokimyasal arıtım işlemin bu parametreleri renk giderimi için en uygun çalışma koşulları olarak ayarlanabilir. En iyi işletme koşullarının belirlenmesinde işletme maliye de dikkate alınacağından, en düşük maliyetle en iyi arıtımın sağlandığı çalışma değerleri irdelenmelidir. Ayrıca asidik ve bazik başlangıç koşullarında elde edilen sonuçlar, pH ayarlamasının kritik bir parametre olmadığını ifade etmektedir. Bununla birlikte bu çalışma, etkinliği tüm akım yoğunluklarında alüminyum ve demirden daha düşük olmakla birlikte elektrokoagülasyon ile RR giderimi sürecinde çinko elektrotun da kullanılabileceğini göstermiştir.

Elektrokoagülasyon ile Reactive Red 195 boyasının tamamen uzaklaştırılması ve atık suyun kısmi KOİ giderimi sağlanmıştır. Sentetik çözeltiler kullanıldığında renk giderim veriminin en iyi sonuçları alüminyum ve çinko ile karşılaştırıldığında demir elektrot kullanılarak elde edilmiştir. Bununla birlikte, reaktif ve dispers boyaların karışımını içeren gerçek tekstil atık sularında, alüminyum elektrodun daha verimli olduğu anlaşılmıştır.

Bu çalışmanın sonuçları, elektrokoagülasyonun boyarmadde gideriminde yüksek akım yoğunluğu değerleri kullanılmadan maliyet bakımından uygun, etkin, kullanışlı ve basit bir işlem olduğunu doğrulamaktadır. Başka bir deyişle elektrokoagülasyon, Reactive Red 195 boyarmaddesini içeren atıksuların renk giderimi için etkin, kolay ve hızlı bir arıtma yöntemi olarak uygulanabilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. ve Cocke, D.L., “Electrocoagulation (EC)- Science and Applications”, *Journal Hazardous Materials*, 84, 29-41, (2001).
- [2] Gürses, A., Yalçın, M. ve Doğar, Ç., “Electrocoagulation of Some Reactive Dyes: a Statistical Investigation of Some Electrochemical Variables”, *Waste Management*, 22, 491-499, (2002).
- [3] Vardar, B., “Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarının elektrokimyasal yöntemler ile arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2006).
- [4] Göknıl, H., Toröz, İ. ve Çimsit, Y., “Tekstil endüstrisi atıksularında kontrol ve kısıtlama esasları projesi”, *T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü*, cilt Aralık, (1984).
- [5] Akbaş, H., Çetinkaya, R., Sümertaş, E., Şirin, Y., Baykut, H. ve Çağiran, H., “Tekstil fabrikası”, *Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevresel Etki Değerlendirmesi, İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü*, (2013).
- [6] Bayraktar, T., “Türkiye’de iplik üretim kapasitesi ve makina parkı üzerine genel bilgiler”, *İTKİB Genel Sekreterliği Ar - Ge ve Mevzuat Şubesi*, (2003).
- [7] Aygün, A., “Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, (2012).
- [8] Uygun, R., “Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli, (2003).
- [9] Uysal, C., “Remazol turkuaz mavi tekstil boyarmaddesinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, 17-22, (2011).

- [10] Tanzer, T., “Katyonik alkiltrimetilamonyum bromür surfaktanlar ile C.I. reaktif orange 16 etkileşimi”, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Edirne, (2006).
- [11] Platin, S., “Beyaz çürükçül funguslar ile tekstil boyarmaddelerinin renginin giderimi”, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Biyoloji Anabilim Dalı, Eskişehir, (2004).
- [12] Seydioğlu, G., “Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2009).
- [13] Başer, İ. ve İnancı, Y., “Boyarmadde kimyası”, *Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 482, (1990).
- [14] Başibüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., “Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler”, *1. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 82-86, (1998).
- [15] Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H., “İndigo boyarmaddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi”, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (3), 23-34, (2000).
- [16] Işık, M., “Simule Tekstil Atıksuyunun Anaerobik/Aerobik Arıtımı”, *Ekoloji Dergisi*, 14 (53), 1-8, (2004).
- [17] Gupta, V.K. ve Suhas, Interviewees, *Application of low-cost adsorbents for dye removal -A review*. (2009).
- [18] Kocaer, F.O. ve Alkan, U., “Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1 (7), 47-55, (2002).
- [19] Cooper, P., “Colour in Dyehouse Effluent, Technical Executive, Courtaulds Textiles”, *Nottingham*, (1995).
- [20] Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. and Swain, G.M., “Electrochemistry and the environment”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1071-1091, (1994).
- [21] Chmielewski, A.G., Urbanski, T.S. and Migdal, W., “Separation Technologies for metals recovery from industrial wastes”, *Hydrometallurgy* 45, 333-344, (1997).

- [22] Çelik, V., “Nükleik Asitlerin Elektroforezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Bölümü*, Elazığ, (2002).
- [23] Baker, R.W., “Membrane Technology and Applications”, *Second Edition*, John Wiley Sons, Ltd., England, (2004).
- [24] Chen, G., “Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment”, *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41, (2004).
- [25] Sillanpaa, M. and Shestakova, M., “Electrochemical Water Treatment Methods”, *Elsevier-BH*, 74, (2017).
- [26] Shah, A.R., Kifayatullah, H. and Tahir, H.M., “Desalination and Water Treatment,” 94, 72, (2012).
- [27] Rajemahadi, C.F., Parith, S.B., Chougale, Y.S., Bate, S.N., Bhosale, I.V. and Deshmukh, A.D., “International Journal of Environment and Sustainable Development”, 17 (3), 177, (2018).
- [28] Shah, A.R., Tahir, H., Adnan, H.M. and Kifayatullah, A., “Optimization of Electrocoagulation Process for the Removal of Binary Dye Mixtures Using Response Surface Methodology and Estimation of Operating Cost”, *Open Journal of Applied Sciences*, 7 (9), 458, (2017).
- [29] Chen, G., “Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment”, Ph.D Thesis, *Hong Kong University of Science & Technology*, Department of Chemical Engineering, China, (2003).
- [30] Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D.L., “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials*, 114, 119-210, (2004).
- [31] Holt, P.H., Barton, G.W., Wark, M. and Mitchell, A.A., “A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation”, *Colloids Surf*, 211, 233-248, (2002).
- [32] Kobya, M., Demirbaş, E., Can, O.T. ve Bayramoğlu, M., “Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials*, 132, 183-188, (2006).
- [33] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E. ve Gönüllü, T., “Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: katı atık sızıntı suyu çalışması”, *AB*

Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, İstanbul, 1-9, (2007).

- [34] Tekin, İ., “Elektrokoagülasyon yöntemi ile metilen mavisi gideriminin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum, (2018).
- [35] Kasap, T., “Kağıt endüstrisi atıksularının peroksit ilaveli elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında cevap yüzey yöntemi kullanılarak proses optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2017).
- [36] Kobya, M., Bayramoğlu, M., Can, O.T., Sözbir, M. ve Akyol, A., “Endüstriyel atıksuların arıtılması için elektrokimyasal reaktör geliştirilmesi”, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Kocaeli, (2008).
- [37] Cameselle, C., Pazos, M. and Sanroman, M.A., “Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo”, *Optimisation and scale-up. Chemosphere*, 60, 817-822, (2005).
- [38] Kobya, M., Can, O.T. ve Bayramoğlu, M., “Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 100, 163-178, (2003).
- [39] Özyonar, F., “Treatment of textile wastewater by electrocoagulation process”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28 (1), 29-37, (2012).
- [40] Delipınar, Ş., “Maya endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 3-81, (2007).
- [41] Arapoğlu, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A. and Karlis, P., “Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, 98-191, (2003).
- [42] Jiang, J.Q., Graham, N., André, C., Kelsall, G.H. and Brandon, N., “Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment”, *Water Res.*, 36, 40-64, (2002).

- [43] Holt, P.K., Barton, G.W. and Mitchell, C.A., “The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology”, *Chemosphere*, 59, 355-367, (2005).
- [44] Khandegar, V. and Saroha, A.K., “Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent”, *India Journal of Environmental Management*, 128, 949-963, (2013).
- [45] Durango-Usuga, P., Guzman-Duque, F., Mosteo, R., Vazquez, M.V., Penuela, G. and Torres-Palma, R.A., “Experimental design approach applied to the elimination of crystal violet in water by electrocoagulation with Fe or Al electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 120-126, (2010).
- [46] Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, N.M., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. and Nejmeddine, A., “Electrocoagulation of reactive textile dyes and textile wastewater”, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 461–470, (2005).
- [47] Nandi, B.K. and Patel, S., “Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 62-68, (2013).
- [48] Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhab, H. and Tizpar, A., “Decolorization of orange II by electrocoagulation method”, *Separation and Purification Technology*, 31, 153-162, (2003).
- [49] Mahmoud, M.S., Farah, J.Y. and Farrag, T.E., “Enhanced removal of Methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes”, *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, 211–216, (2013).
- [50] Zodi, S., Merzouk, B., Potier, O., Lapique, F. and Leclerc, P-J., “Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor”, *Separation and Purification Technology*, 108, 215–222, (2013).
- [51] Daneshvar, N., Sorkhabi, H.A. and Kasiri, M.B., “Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections”, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 55-62, (2004).

- [52] Zaied, M. and Bellakhal, N., “Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry”, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 995-1000, (2009).
- [53] Akyol, A., “Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation”, *Desalination*, 285, 91-99, (2012).
- [54] Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E. ve Oncel, M.S., “Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connection modes and Fe-Al electrodes”, *Separation and Purification Technology*, 77, 283-293, (2011).
- [55] Merzouk, B., Gourich, B., Madani, K., Vial, Ch. and Sekki, A., “Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation,” *Desalination*, 272, 246–253, (2011).
- [56] Mollah, M.Y.A., Saurabh, R., Patil, P.K., Vayuvegula, M., Agrawal, T.S., Gomes, J.A.G., Kesmez, M. and Cocke, L.C., “Treatment of orange II azo dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 109, 165-171, (2004).
- [57] Somayajula, A., Asaithambi, P., Matheswaran, M. and Susree, M., “Sonoelectrochemical oxidation for decolorization of Reactive Red 195”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 803-811, (2012).
- [58] Perng, Y.S. and Bui, H.M., “Decolorization of Reactive Red 195 solution by electrocoagulation process”, *Journal of Vietnamese Environment*, 5, 22, (2014).
- [59] Pajootan, E., Mahmoodi, M. and Arami, N.M., “Binary system dur removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 282, (2012).
- [60] Viana, D.F., Leite, G.R. and Salazar-Banda, M.S., “Electrochemical degradation of Reactive Black 5 with surface response and artificial neural networks optimization models”, *Separation Science and Technology*, 53, 2647, (2018).

- [61] Kuleyin, F. and Akbal, A., “Decolorization of Levafix Brilliant Blue E-B by Electrocoagulation Method”, *Environmental Progress&Sustainable Energy*, 30, 29, (2011).
- [62] APHA, “Standarts Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington”, *Open Journal of Ecology*, (1998).
- [63] Saroha, V. and Khandegar, A.K., “Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent-a review”, *Journal of Environmental Management*, 128, 949, (2013).
- [64] Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N. and Belgaied, E.J., “Treatment of electroplating wastewater containing Cu_2^+ , Zn_2^+ and Cr(VI) by electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 207-213, (2004).
- [65] Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Vardar, B. ve Tünay, O., “Electrocoagulation of simulated reactive dyebath effluent with aluminum and stainless steel electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1586, (2009).
- [66] Fajardo, A.S., Martins, R.C., Silva, D.R., Quinta-Ferreira, C.A. and Martinez-Huitle, R.M., “Dye wastewaters treatment using batch and recirculation flow electrocoagulation systems”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 30, (2017).
- [67] Song, S., He, Z., J. Qiu, Xu, L. and Chen, J., “Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters”, *Separation and Purification Technology*, 55, 238, (2007).
- [68] Tratnyek, S. and Nam, P.G., “Reduction of azo dyes with zero-valent iron”, *Water Resources*, 34, 1837, (2000).
- [69] Verma, A.K., Bhunia, R.R. and Dash, P., “A Review on Chemical Coagulation/Flocculation Technologies for Removal of Colour from Textile Wastewaters”, *Journal of Environmental Management*, 93, 154, (2012).
- [70] Parmar, Z.V.P. and Murthy, S., “Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes”, *Desalination*, 282, 63, (2011).
- [71] Ghanbari, F., Moradi, M., Emamjomeh, A. and Eslami, M.M., “Electrocoagulation/Flotation of Textile Wastewater with Simultaneous

Application of Aluminum and Iron as Anode”, *Environmental Process*, 1, 447, (2014).

- [72] Raschitor, A., Fernandez, C.M., Cretescu, I., Rodrigo, M.A. and Canizares, P., “Sono-electrocoagulation of wastewater polluted with Rhodamine”, *Separation and Purification Technology*, 135, 110, (2014).

