

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BRODE ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDA
ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İLE TOPLAM ORGANİK
KARBON GİDERİMİ**

HASAN HÜSEYİN AYHAN

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI ADI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BRODE ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDA
ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İLE TOPLAM ORGANİK
KARBON GİDERİMİ

Hasan Hüseyin AYHAN

Doç.Dr. Seda Karayünlü BOZBAŞ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

.....

Doç.Dr. Erhan GENGEÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Doç.Dr. Esra ALTINTIĞ
Jüri Üyesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 10.01.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
 - Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
 - Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
 - Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,
- beyan ederim.

☒ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☐ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler tarafından no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

(İmza)

Hasan Hüseyin AYHAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisanüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır. Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- ☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....
(İmza)

Hasan Hüseyin AYHAN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında değerli vaktini bana ayıran, bilgi ve tecrübelerini her fırsatta aktaran çok değerli hocam Doç. Dr. Seda KARAYÜNLÜ BOZBAŞ'A, tüm çalışma boyunca bana yol gösteren ve değerli bilgilerini benimle paylaşan sayın hocam Doç. Dr. Erhan GENGEÇ' e çok teşekkür ederim.

Ocak - 2022

Hasan Hüseyin AYHAN



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLO DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
BRODE ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDA ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İLE TOPLAM ORGANİK KARBON GİDERİMİ.....	viii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tekstil Endüstrisinin Genel Özellikleri	3
1.1.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı.....	3
1.1.2. Tekstil Endüstrisinin Genel Prosesleri	3
1.2. Nakış ve Brodenin Tanımı.....	7
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITMA YÖNTEMLERİ.....	9
2.1. Ön Arıtma Yöntemleri.....	9
2.2. Tekstil Endüstrisinde Kimyasal Arıtma Metotları.....	10
2.3. Biyolojik Arıtma Metotları	10
2.4. İleri Arıtma Yöntemleri	10
2.5. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri	11
2.5.1. Elektroflotasyon (EF) proses.....	11
2.5.3. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi.....	11
2.5.3. Elektrokoksiasasyon (EOX) prosesi.....	12
3. MALZEME VE YÖNTEM	20
3.1. Malzeme	20
3.1.1. Kullanılan Cihazlar	20
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	20
3.2. Yöntem	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	22
4.1. Elektrokoksiasasyon.....	22
4.2.1. pH' ın Etkisi	23
4.2.2. Elektrolit' in Etkisi	25
4.2.3. Sıcaklığın Etkisi	27
4.2.4. Akım' ın Etkisi	28
4.2.4. Zaman' ın Etkisi	30
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	33
KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Tekstil üretim aşamalarına bağlı kirlilik kaynakları ve atık su özellikleri.....	6
Şekil 1.2	Broderie anglaise ile beyaz düz dokuma pamuk.	8
Şekil 1.3	Chemical Lace (Kimyasal Dantel) görselleri	8
Şekil 3.1	Elektrooksidasyon Düzenegi.....	21
Şekil 4.1	Elektrooksidasyon reaktörü	22
Şekil 4.2	Farklı pH larda %TOK giderimi sonuçları.....	24
Şekil 4.3	Farklı elektrolit miktarlarında %TOK giderimi sonuçları.....	26
Şekil 4.4	Farklı sıcaklıklarda %TOK giderimi sonuçları	28
Şekil 4.5	Farklı amperlerde %TOK giderimi sonuçları.....	29
Şekil 4.6	Farklı zamanlarda %TOK giderimi sonuçları	30
Şekil 4.7	Brode atık suyunun farkı sürelerdeki elektrooksidasyon prosesinden sonra UV-Vis spektrumları.	31
Şekil 4.8	Brode atık suyunun farkı sürelerdeki elektrooksidasyon prosesinden sonra Floresans spektrumları.....	32

TABLO DİZİNİ

Tablo 4.1.	pH 3 analiz sonuçları	23
Tablo 4.2.	pH 4 analiz sonuçları	23
Tablo 4.3.	pH 5 analiz sonuçları	23
Tablo 4.4.	pH 6 analiz sonuçları	24
Tablo 4.5.	pH 8 analiz sonuçları	24
Tablo 4.6.	Elektrolit (3 g/L NaCl) analiz sonuçları.....	25
Tablo 4.7.	Elektrolit (4 g/L NaCl) analiz sonuçları.....	25
Tablo 4.8.	Elektrolit (5 g/L NaCl) analiz sonuçları.....	26
Tablo 4.9.	Elektrolit (6 g/L NaCl) analiz sonuçları.....	26
Tablo 4.10.	Elektrolit (8 g/L NaCl) analiz sonuçları.....	26
Tablo 4.11.	25°C de sıcaklık analiz sonuçları.....	27
Tablo 4.12.	35 °C de sıcaklık analiz sonuçları.....	27
Tablo 4.13.	45 °C de sıcaklık analiz sonuçları.....	28
Tablo 4.14.	3 Amper de akım analiz sonuçları	29
Tablo 4.15.	4,5 Amper de akım analiz sonuçları	29
Tablo 4.16.	6 Amper de akım analiz sonuçları	29
Tablo 4.17.	25 °C de 6 Amperde zaman (10 saat) analizi.....	30

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	: Askıda Katı Madde
AO	: Anodik Oksidasyon
AOS	: Ortalama Oksidasyon Durumu
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
EC	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektroflotasyon
EOX	: Elektrooksidasyon
GDE	: Gaz Difüzyon Elektrotlar
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NaOH	: Sodyum Hidroksit
O ₃	: Ozon
·OH	: Hidroksil Radikali
OH ⁻	: Hidroksit İyonu
PTFE	: Politetrafloroetilen
PVA	: Poli Vinil Alkol
TOK	: Toplam Organik Karbon

BRODE ENDÜSTRİSİ ATIK SULARINDA ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İLE TOPLAM ORGANİK KARBON GİDERİMİ

ÖZET

Tekstil endüstrisi proses adımlarında kumaş ve brodeleme işlemi için; sodyum hidroksit, silikatlar, klor, sodyum bisülfid, deterjanlar, nişastanın hidrolizi için enzimler, asitler, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit ve iplik boyası gibi kimyasallar kullanılır. Kullanılan bu kimyasallar atık sulara aynı zamanda kirlilik kaynağıdır.

Bu çalışmada brode endüstrisinde açığa çıkan atık sulardaki Toplam Organik Karbon (TOK) miktarını deşarj limitlerine indirmek için elektrooksidasyon yöntemi kullanıldı. TOK bir organik bileşikte bulunan karbon miktarıdır. TOK aynı zamanda, arıtılmış sudaki organik moleküllerin veya kirleticilerin seviyesinin ölçüsüdür. Kuruluşların kullandıkları suyun süreçleri için yeterince saf olup olmadığını anlamalarına yardımcı olan bir analitik tekniktir. Atık sulardaki TOK miktarını elektrooksidasyon ile gidermek için elektroliz ortamının en uygun pH, sıcaklık, akım, elektrolit miktarı ve zaman parametreleri klasik yöntemle belirlenmiştir. Atık suyun iletkenliğini artırmak için NaCl kullanıldı, atık sudaki TOK miktarı 6584 mg/L değerinden 159,10 mg/L değerine ve %97,58 giderim başarısına, elektrooksidasyon çözeltisinin ortam pH' ısı 7,01 iken, 6 amper akımda, BDD (Bor Katkılı Elmas) ve çelik elektrotlar kullanılarak, 3 g/L elektrolit miktarında, 25 °C sıcaklığında, 10 saat süre sonunda elde edilmiştir. TOK giderim sürecinde brode atık suyun UV-VİS ve Floresans Spektroskopisi ile karakterizasyonu belli zaman aralıklarında gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Brode, Elektrooksidasyon, Toplam Organik Karbon (TOK).

TOTAL ORGANIC CARBON REMOVAL IN BRODE INDUSTRY WASTEWATER BY ELECTROOXIDATION PROCESS

ABSTRACT

For fabric and embroidery process in textile industry process steps; chemicals such as sodium hydroxide, silicates, chlorine, sodium bisulfite, detergents, enzymes for hydrolysis of starch, acids, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite and yarn dye are used. These used chemicals are also a source of pollution in wastewater.

In this study, electrooxidation method was used to reduce the Total Organic Carbon (TOC) amount to the discharge limits in the wastewater of the brode industry. TOC is the amount of carbon in an organic compound. TOC is also a measure of the level of organic molecules or pollutants in treated water. It is an analytical technique that helps organizations understand whether the water they use is pure enough for their process. The most suitable pH, temperature, current, electrolyte amount and time parameters of the electrolysis medium were determined by the classical method in order to remove the TOC amount in the wastewater by electrooxidation. NaCl was used to increase the conductivity of the wastewater. The TOC amount in the wastewater was reduced from 6584 mg/L to 159.10 mg/L and the removal rate was 97.58%. This value was obtained by using BDD (Boron Doped Diamond) and steel electrodes when the electrooxidation solution's ambient pH was 7.01, 6 amps current, electrolyte amount of 3 g/L, at 25 °C temperature, after 10 hours. In the TOC removal process, the characterization of embroidery wastewater with UV-VIS and Fluorescence Spectroscopy was carried out at certain time intervals.

Keywords: Embroidery, Electrooxidation, TOC.

1. GİRİŞ

Endüstri atık sularındaki en önemli kirlilik parametresi toplam organik karbondur (TOK). TOK bir organik bileşikte bulunan karbon miktarıdır. TOK aynı zamanda, arıtılmış sudaki organik moleküllerin veya kirleticilerin seviyesinin ölçüsüdür. TOK, kuruluşların kullandıkları suyun süreçleri için yeterince saf olup olmadığını anlamalarına yardımcı olan bir analitik tekniktir. Her su, ne kadar saf olursa olsun, bazı karbon malzemeleri içerir. Bu malzemelerin çoğu, arıtma ve üretim sırasında su kaynağından veya malzeme ve sistemlerden suya karışır (URL-1, URL-4,2021).

TOK gideriminde aktif karbon, Fenton prosesi, elektrokoagülasyon (EC) ve elektrooksidasyon (EO) gibi birçok yöntemler kullanılmaktadır.

Son zamanlarda yapılan araştırmalar tekstil atık sularının arıtılmasında elektrooksidasyon (EO) yöntemine odaklanmıştır. Elektrooksidasyon yönteminde elektronlar, ikincil kirleticiler üretmeden kirleticileri karbondioksit ve suya veya diğer oksitlere oksitleyen ana reaktiflerdir. Elektrooksidasyon prosesinin toplam organik karbon giderme ve renk giderme açısından maksimum verimliliğe sahip olduğu birçok çalışmada bildirilmiştir (Chen, 2004), (Kırdar, 1995), (Gengeç, 2017). Aynı zamanda elektrooksidasyon sonucu oluşan anodik klor, dezenfektan gibi davranmaktadır. Elektrooksidasyon yöntemi ile tekstil atık suları için arıtma performansı, tekstil işleme sırasında kullanılan karışık boya ve kimyasal kalıntıların varlığı ve bulanıklık, yüksek klorür içeriği, pH vb. gibi diğer birçok faktör tarafından engellenmektedir. Elektrooksidasyon yöntemi bu nedenlerden dolayı tercih edilmektedir (Kaur ve diğ.,2017), (Cotillas ve diğ., 2018), (Martinez-Huitle ve Ferro, 2006).

Tekstil atık sularında boyamaya ve aprelemeye kumaşı hazırlamak için, haşıllama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir. Bu işlem, tekstil atık sularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'sini oluşturur (Chen, 2004). Brode endüstrisi proses adımlarında kumaş ve brodeleme işlemi için; sodyum hidroksit, silikatlar, klor, sodyum bisülfid, deterjanlar, nişastanın hidrolizi için enzimler, asitler, hidrojen peroksit, sodyum hipoklorit ve iplik boyası gibi kimyasallar kullanılır. Kullanılan bu kimyasallar atık sularda aynı zamanda kirlilik kaynağıdır (Kaur ve diğ.,2017).

Brode kumaş, deri veya kağıt üzerine makine ya da el ile yapılan kabartma dekoratif işlemdir. Kimyasal dantel (Chemical lace) olarak ta bilinir. Brode makinelerinde ise ön nakış ipliği ve arka mekikteki bağlantı iplikleri denilen iki kısım ipliğin yardımcı elemanlar aracılığıyla, gergin kumaş üzerine peş peşe yaptığı düğümlerle brodeyi oluşturur.

Kimyasal dantel (bazen Schiffli dantel olarak adlandırılır), makine yapımı bir dantel şeklidir. Bu dantel yapma yönteminde, desen oluşturulduktan sonra kimyasal olarak parçalanacak şekilde işlenmiş kurbanlık bir kumaş üzerine bir desen işlenerek yapılır.

Nakış tamamlandıktan sonra, işlemeli kumaş nakış ipliğine zarar vermeyecek bir çözeltiye daldırılır, bu çözelti sadece danteli bırakarak kurban kumaşı tamamen çözer. Uygulamada, bu sistem tek bir kurulumla birçok küçük şekil üretmek için kullanılır. Parçalama işleminin gerçekleştiği ortamda bulunan kimyasal çözücüler çevreye karşı çok dostça olmadığından gelişmiş ülkelerde kullanılması sınırlandırılmıştır. Bununla birlikte, bu uygulama hala üçüncü dünya ülkelerinde brodeyi oluşturmak için kullanılmaktadır. Kimyasal dantelin orijinal gelişmesinden bu yana, yukarıda açıklanan kimyasal yıkama yönteminin ötesinde başka yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar, suda çözünen veya ısı altında parçalanan baz kumaşların kullanımını içerir. Bu yöntemler genellikle büyük ölçekli üretim için çok pahalı veya pratik değildir. Bunlar genellikle hedeflenen pazarlarda, ev tabanlı işletmelerde veya hobilerde uzmanlaşmış daha küçük nakış tesisleri tarafından kullanılır. Kimyasal dantel, iğne dantelinden ipliklerde hafif bir bulanıklık ile ayırt edilebilir (URL-7, 2021).

Brode tekstil endüstrisinde bir seri işlemler sonrasında (Apreleme, ağartma, merserizasyon vb.) ortaya çıkan atık sudaki toplam organik karbon miktarını deşarj limitlerine indirmek için elektrooksidasyon yöntemi kullanıldı. Brode atık suyun da TOK miktarın yüksekliğinin, polivinilalkol, erimiş polyester, elyaf gibi polimerik karbon içeriğinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Atık sulardaki TOK miktarını elektrooksidasyon ile gidermek için en uygun pH, sıcaklık, akım, elektrolit miktarı ve zaman parametreleri klasik yöntemle belirlendi. Atık suyun iletkenliğini artırmak için NaCl kullanıldı, atık sudaki TOK miktarı 6584 mg/L değerinden 159,10 mg/L değerine elektrooksidasyon çözeltisinin ortam pH' sı 5,01 iken, 6 amper akımda, BDD (Bor Katkılı

Elmas) ve elik elektrotlar kullanılarak, 3 g/L elektrolit miktarında, 25  C sıcaklığında, 10 saat süre sonunda elde edildi.

1.1. Tekstil Endüstrisinin Genel  zellikleri

1.1.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı

Günlük yaşantımızın her anında, perdeden, yatak örtüsüne, günlük kıyafetlerimizden, iş kıyafetlerimize kadar tekstil hayatın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Y n, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü elde eden endüstri dalı tekstil endüstrisi olarak tanımlanabilir (Gençoğlu, 1991). Bu eşitlilik tekstil endüstrisi içinde çok çeşitli proseslerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bu proseslerin çoğu çevresel konuları içermektedir. Tekstil endüstrisinin ıktıları olarak, saten kumaş, polyester kumaş, ipek kumaş, ipek ve saten karışımı kumaş, g p r, brode vb. kumaş türlerini oluşturmaktadır.

Tekstil endüstrisinde üretim, doğal ve sentetik iplikleri  ğirme, örme ve dokuma; ürünlerin son işlemleri ve dikim gibi prosesleri içermektedir. Bu endüstride kullanılan meteryaller, endüstriyel, evsel ve ticari pazarlar için üretilen ürünlerden oluşmaktadır. Materyallerin proseslerin başlangıcında ve proses adımlarında içerik ve etkileşimlerine bağlı olarak çıktıların eşitleri de değişmektedir (EPA, 1997).

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler endüstri bazında ele alındığında işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerdirler. Ancak kullanılan elyafın özelliğine bağlı olarak bazı farklı üretim proseslerine de rastlanmaktadır.

1.1.2. Tekstil Endüstrisinin Genel Prosesleri

Tekstil endüstrisinde üretimde yer alan proses ve işlemler; haşıllama, haşıl sökme, ağartma, meriserizasyon, boyama ve aprelleme olarak sınıflandırılabilirler (Kırdar, 1995).

Haşıllama;

İnce kumaşların dokunması esnasında çok ince iplik kullanılır. Fakat bu incelikteki iplik, dokuma sırasında maruz kalacağı gerilimlerin etkisi ile kopar. Bu tür durumlarda,

dekstrin ve nişasta gibi maddeler kullanılarak kumaş geçici olarak sağlamlaştırılır. Yapılan bu işleme de haşılama denir (EPA, 1997).

Yıkama ve Haşıl Giderme;

Boyamaya ve aprelemeye kumaşı hazırlamak için, haşılama operasyonundan gelen haşıl maddelerinin giderilmesi gerekir. Bu işlem, tekstil atık sularında toplam kirlilik yükünün yaklaşık %50'sini kapsar (EPA, 1997).

Ağartma;

Bu proste kullanılan kimyasallar, ipliklerin pisliklerinin ve renginin giderilmesi amacıyla kullanılır. Ağartma işleminde kullanılan maddeler; güçlü oksitleyici maddeler olan hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorittir (EPA, 2000).

Merserizasyon;

Malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için pamuklu iplik veya kumaşların işlenmesi işlemidir. Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda (15 °C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise bu proste yıkanır ve sülfürik veya hidroklorik asit kullanımı ile nötralize edilir (Anonim, 2002).

Boyama;

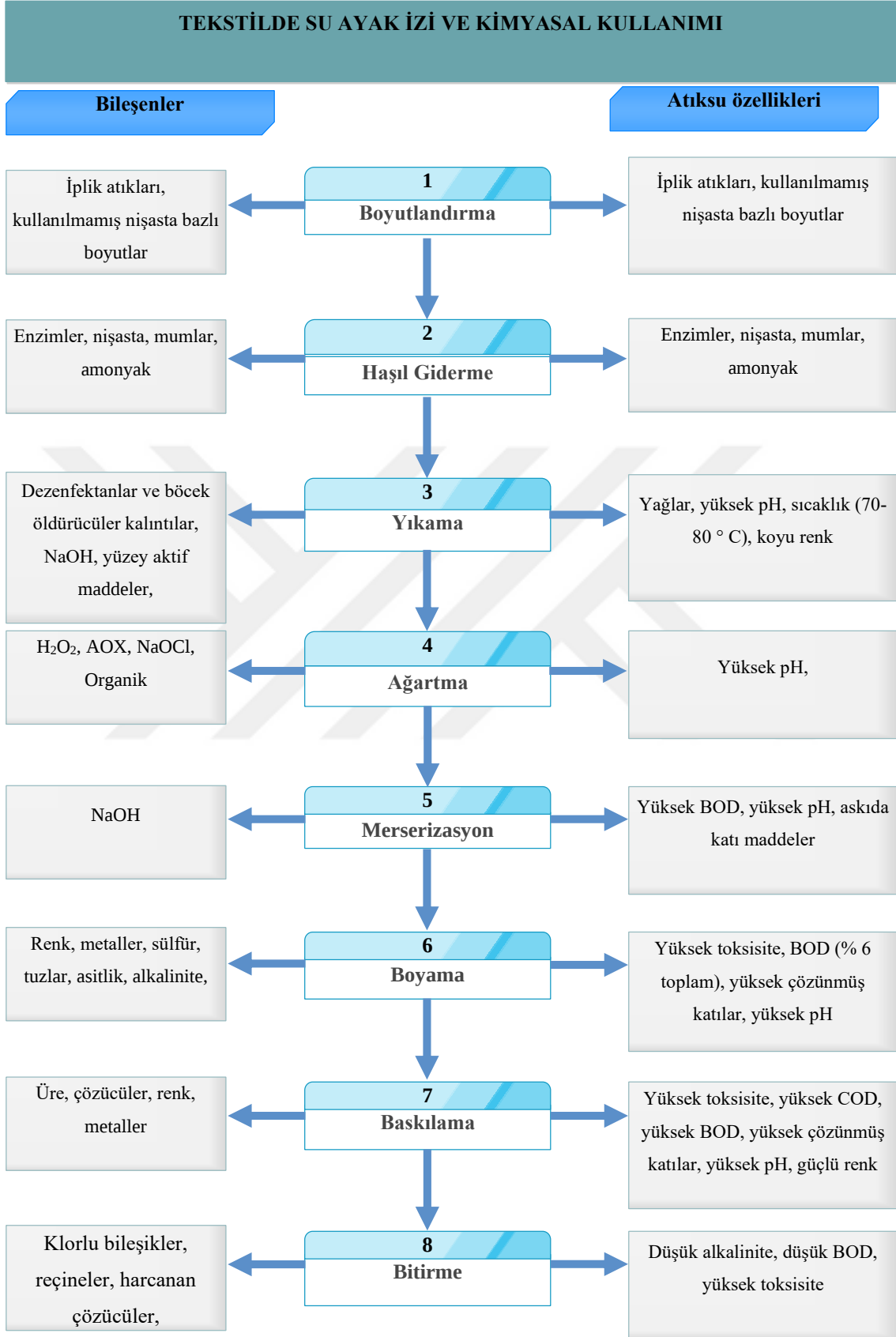
Kumaş ve ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu proses kullanılır. Boyama işlemi birçok yolla ve yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılır. Boyama genelde sıcak boya çözeltilerinde uygulanır (Anonim, 2002).

Apreleme;

Fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen kumaşın işlenmesi apreleme olarak adlandırılır. Apreleme işlemi ile görünüş, sağlamlık, pürüzsüzlük yumuşaklık ve parlaklık gibi bazı özelliklerin daha iyi olması sağlanır. Kullanılan maddeler; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik balmumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar içerir. Bu kimyasalların kullanımı ile

aşınma kalitesi düzelir, su geçirmeme, yanmama ve küflenmeme gibi özellikler sağlanır (EPA, 2000).





Şekil 1.1 Tekstil üretim aşamalarına bağlı kirlilik kaynakları ve atık su özellikleri

1.2. Nakış ve Brodenin Tanımı

Nakış; pamuk, ipek, yün veya başka maddelerden hazırlanan sırma, sim vb. özel ipliklerle kumaş üzerine işlenen çeşitli motiflerdir.

Nakış tek başına tekstil yüzeyi değildir. Nakış ile örme, dokuma farklı kumaşlar üzerine desenler işlenerek tekstil yüzeylerine özel bir görünüm ve albeni kazandırılır. Nakış el iğneleri ile yapılabildiği gibi, mekanik ve elektronik kontrollü nakış makineleri ile de yapılabilir.

Nakış makineleri, yatay iğneli ve dikey iğneli olarak iğnenin konumuna göre iki gruba ayrılır. Her iki makine türünde de iğne sadece ok yönünde ileri geri hareket eder, kumaş ise aşağı, yukarı, sağa ve sola çok yönlü hareket edebilir. Dikey ekseninde hareket eden makinelere genellikle nakış makineleri, yatay ekseninde hareket eden makinelere de brode makineleri denir.

Brode ise kumaş, deri veya kağıt üzerine makine ya da el ile yapılan kabartma dekoratif işlemdir. Brode makinelerinde ise ön nakış ipliği ve arka mekikteki bağlantı iplikleri denilen iki kısım ipliğin yardımcı elemanlar aracılığıyla, gergin kumaş üzerine peş peşe yaptığı düğümlerle brodeyi oluşturur.

Broderie anglaise (İngiliz nakışı), kumaştan kesilen, daha sonra bulutlu veya ilik dikişleriyle bağlanan halkalar adı verilen yuvarlak veya oval deliklerden oluşan desenlerle karakterize edilir. Genellikle çiçekleri, yaprakları, sarmaşıkları veya sapları tasvir eden desenler, çevreleyen malzeme üzerinde yapılan basit nakış dikişleriyle daha da özetlenmiştir. Broderie anglaise, saten kumaş üzerine işlenmiş küçük desenlere de sahipti. Bu teknik, 16. yüzyıl doğu Avrupa'sında muhtemelen şu anda Çek Cumhuriyeti'nde ortaya çıkmıştır. Ancak 19. yüzyıldaki popüleritesi nedeniyle İngiltere ile ilişkili olmaya devam etmektedir. Viktorya döneminde, broderie anglaise tipik olarak birçok boyutta açık alanlara sahipti. İlk önce tasarımın malzeme üzerine yerleştirilmesi için transferler kullanıldı. Bazı durumlarda, kenarı bitirmeden önce delikler bir nakış stiletto ile delinmiştir; diğer durumlarda, önce kumaş işlenmiştir ve daha sonra makasla delik kesilmiştir. 1870'lerden başlayarak, broderie anglaise'in tasarımları ve teknikleri

İsviçre el nakışı ve schiffli nakış makineleri ile kopyalanabilir. Bugün, çoğu broderie anglaise makineler tarafından yaratılmıştır (URL-2, 2021).



Şekil 1.2 Broderie anglaise ile beyaz düz dokuma pamuk(URL-2, 2021).

Brode kimyasal dantel (Chemical Lace) olarak ta bilinmektedir. Kimyasal dantel makine yapımı bir dantel şeklidir. Şekil 1.3'te birkaç kimyasal dantel örneği görülmektedir. Bu dantel yapma yöntemi, desen oluşturulduktan sonra desenler arasındaki kumaşı kimyasal olarak parçalanmak üzere gerçekleştirilir. Dantel deseni, nakış ipliğinin bir tasarım parçası olacak, koordineli bir dizi iplik oluşturacak şekilde tasarlanmıştır. Nakış yapıldıktan sonra, işlemeli kumaş, nakış ipliğine zarar vermeyecek, ancak sadece danteli bırakarak tüm çözünür kumaşı çözecek bir çözeltiye batırılır. Yukarıda açıklanan kimyasal yıkama yöntemleri, yeni tür malzemelerin gelişmesiyle yöntem daha az zararlı hale getirilmeye çalışılmıştır. Suda çözülebilen veya ısı altında ayrışabilen bir taban bezi kullanılması bu açıdan önemli ve daha çevre dostu yaklaşımdır. Günümüzde, kimyasal dantel moda endüstrisinde çok popülerdir ve kimyasal dantel kullanımı da dahil olmak üzere kıyafetleri modern bir şekilde uyarlamaktadır (URL-3, 2021).



Şekil 1.3 Chemical Lace (Kimyasal Dantel) görselleri (URL-3, 2021).

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITMA YÖNTEMLERİ

Tekstil endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonlarda boyar madde, KOI, BOI, AKM ve TOK ihtiva ederler (McKay, 1984). Bu yüksek oranda KOI ve renk veren maddeler atık suyu görünüş bakımından kötüleştirerek, normal yaşam için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltarak, atık suyun arıtımını zorlaştırmaktadır (Asfour ve diğ.,1985).

Tekstil endüstrisi atık sularında kirletici parametrelerin çok çeşitli olması, bu sektöre ait atık suların arıtılmasında farklı arıtma metotlarının kullanılmasını gerekli kılmıştır. Atık su arıtma tesislerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin en aza indirilebilmesi için en uygun arıtma metodunun belirlenmesi gerekir. Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların çeşitli bileşimlerinden oluşan geleneksel metotlar mevcuttur (ABO ve diğ.1988). Yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin çoğu, boya, KOI ve bulanıklık gidermede etkili olmalarına rağmen renk ve TOK gidermede etkisiz kalmaktadırlar (Lin ve Chen ,1997).

2.1. Ön Arıtma Yöntemleri

Ön arıtma olarak bilinen bu basamakta, tekstil endüstrisi atık sularının ayrılması, dengelenmesi ve nötralizasyonu gerçekleştirilmektedir.

Tekstil endüstrisi, oldukça fazla su tüketimi yapan endüstrilerden biri olmakla birlikte özellikle boyama ve son işlemler proseslerinden çıkan atık sular, günden güne hatta kesikli boyama işlemleri dolayısıyla gün içerisinde de farklı karakterde olabilmektedir. Özellikle pH, organik kirlilik, renk ve KOI konsantrasyonlarında değişim dolayısı ile atık suların, uygulanacak arıtma yöntemlerine göre farklı akımlar ve prosesler olarak ayrılması ve pH değerinde, debide, sıcaklık ve kirletici yüklerindeki bu salınımı engellemek için dengeleme tanklarında depolanması gerekmektedir. Ayrıca, karıştırma ve havalandırma işlemleri ile kötü kokunun giderimi ve diğer kirletici yüklerinin de azaltılması sağlanmış olmaktadır.

Kimyasal ve biyolojik arıtma sistemleri belli bir pH toleransına sahip oldukları için, arıtma tesisinde pH salınımı olumsuz etki yapmaktadır. Sonuçta pH ayarlaması yapmadan arıtma proseslerin devamı edilememektedir. Suyun pH değerine göre asit veya baz ilavesi yapılmalıdır.

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kimyasal Arıtma Metotları

Tekstil endüstrisi atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok kullanılan yöntemlerden biri olmuştur. Bu yöntemin kullanılmasının en büyük nedeni, atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasallarda veya uygulanan dozajlarda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha, 1991).

Kimyasal çöktürme ile askıda katı maddeleri, renk, yağ ve gres, krom ve organik maddeler arıtılabilmektedir. Tekstil endüstrisi atık sularının kimyasal çöktürme metodu ile arıtılması konvansiyonel, hızlı karıştırma, topaklaştırma, çökeltme düzeninde gerçekleştirilmektedir. Çöktürmede kullanılan başlıca kimyasallar Ca(OH)_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO})_4$, CaCl_2 ve kireç kullanılmaktadır (Baburşah, 2004).

2.3. Biyolojik Arıtma Metotları

Kimyasal koagülasyon ve biyolojik arıtma yöntemleri, ön arıtma proseslerini takiben, atık su içerisinde toksik maddelerin eliminasyonu sağlandığı hallerde ana arıtma yöntemleridir (Şen ve Demirel, 2003)

Biyolojik aktif çamur arıtma sistemleri, günümüzde en yaygın kullanım alanına sahip arıtma metodu olmakla beraber damlatmalı filtreler ile döner disklerde, tekstil atıksularının arıtımında yaygınlık kazanmaktadır. Bu sistemlerin alan ve enerji gereksinimlerinin aktif çamur sistemine oranla daha düşük olması, önemli bir avantaj olarak nitelendirilmekte ve tercih edilmektedir. Biyolojik arıtma metotları; Aerobik aktif çamur sistemi ve anaerobik arıtma olarak ikiye ayrılmaktadır (Willmott ve diğ., 1998).

2.4. İleri Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisinde atık suların arıtımında biyolojik arıtma yöntemleri ile renk ve toplam organik karbon (TOK) giderimi yeteri kadar yapılamamaktadır. Fiziko kimyasal koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri de istenilen deşarj limitlerine indirememektedir. Tekstil endüstrisinde apreleme, ağartma, boyama, mersevizasyon baskı ve brode işlemleri sonrasında ortaya çıkan renk ve toplam organik karbon (TOK) giderimi için ileri arıtma yöntemleri kullanılmalıdır.

Fenton reaktanı, elektroliz, foto kataliz, ozonlama ve adsorbsiyon ileri arıtma teknolojileri ile atık suyun tamamen renk içeriğinden ve kalıcı organiklerden arıtıla bilirliği ve arıtılan suyun yeniden kullanımı için metotların uygulanabilirliği açıklanmaktadır.

2.5. Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri

Elektrokimyasal atık su arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen ise kullanılan elektrotların özellikleridir (Chen, 2004). Elektrokimyasal arıtım yöntemleri deflorinasyon, yağ giderimi, organik madde giderimi, ağır metal giderimi, askıda katı madde giderimi, nitrat giderimi, renk giderimi, fenol giderimi, poliaromatik organik kirlilik, arsenik giderimi, lignin ve organik kirliliğin gideriminde yaygın olarak kullanılabilmektedir (Alisafi ve diğ.2005).

Elektrokimyasal atık su arıtımında en çok elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atık suda bulunan kirleticilerin bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrılması sağlanmaktadır (Mollah ve diğ., 2001).

2.5.1. Elektroflotasyon (EF) proses

Atık su arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur (Chen ve diğ., 2000). İdeal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir. Elektroflotasyonda ise, oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O_2 ve H_2) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması işlemi gerçekleşmektedir (Gao ve diğ., 2005)

2.5.3. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi

EC'de, ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturup kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de EOx'i gerçekleşmektedir. EC'nin diğ er proseslerden farkı, ortamdaki kirletici gideriminde oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir.

Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır. EC’de alüminyum (Al) ve/veya demir (Fe) anot olarak kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz tepkimeleri tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atık sulardaki kirleticilerin giderimine neden olurlar (Naomi ve diğ., 1993).

2.5.3. Elektrooksidasyon (EOX) prosesi

Son on yılda, organik kirleticiler içeren atıkların arıtılması için elektrokimyasal teknolojilerde büyük ilerleme kaydedilmiştir (Martinez-Huitle, ve Ferro, 2006). Aslında, elektrokimyasal teknolojiler proses endüstrisindeki birçok çevresel soruna alternatif bir çözüm sunar, çünkü elektronlar çok yönlü, verimli, uygun maliyetli, kolayca otomatikleştirilebilir ve temiz bir reaktif sağlar (Barillas ve diğ., 2009).

Atık su arıtımı için organiklerin elektrooksidasyonu (EOX) farklı yollarla elde edilebilir; diğer maddelerin katılımı olmadan elektrot yüzeyinde elektron transferinin gerçekleştiği doğrudan elektrooksidasyon (Panizza ve Cerisola, 2009); elektrot ile organik bileşikler arasında geçiş yapan elektronlar için aracı görevi gören, anot yüzeyinde üretilen bazı elektroaktif türlerin aracılığı ile organik kirleticilerin oksitlendiği dolaylı elektrooksidasyondur (Series ve diğ., 2014)

Anodik oksidasyon (doğrudan);

Anodik oksidasyon teorik olarak oksijen oluşumundan önce düşük potansiyellerde mümkündür, ancak bu koşullarda, genellikle zehirlenme etkisi olarak adlandırılan anot yüzeyinde polimerik bir tabakanın birikmesi nedeniyle yüzey hızla devre dışı bırakılır (Martinez-Huitle, ve diğ., 2015). Bu deaktivasyon, anot yüzeyinin adsorpsiyon özelliklerine ve organik bileşiklerin konsantrasyonuna ve doğasına bağlıdır (Barillas ve Martinez-Huitle, 2015). Oksijen oluşumunun ara maddelerinin katılımı nedeniyle potansiyel su deşarj bölgesinde oksidasyon gerçekleştirilerek zehirlenme etkisinden kaçınılabilir:



Burada M metal yüzeydir ve R organik türdür. Prosesin verimliliği, çalışma koşullarından ve her şeyden önce elektrot malzemesinin yapısından etkilenir. Özellikle IrO₂, RuO₂ veya Pt gibi düşük oksijen oluşumlu aşırı potansiyele sahip anotlar “aktif” davranışa sahiptir ve kısmi ve seçici oksidasyonu destekler.

Kirleticiler (yani elektrokimyasal dönüşüm), SnO₂, PbO₂ veya BDD gibi yüksek oksijen oluşumlu aşırı potansiyele sahip anotlar "aktif olmayan" davranışa sahiptir ve bu nedenle atık sudaki organiklerin CO₂'ye tam elektrooksidasyonu için ideal elektrotlardır. Bu aktif olmayan anotlar, elektrokimyasal stabilite, uzun ömür ve su deşarjı için geniş bir potansiyel sergilediği, endüstriyel ölçekli atık su arıtımı için umut vaat eden anotlar olduğu için BDD elektrotları bu nedenle büyük ilgi görmüştür (Martínez-Huitle ve diğ., 2018). BDD anotları kullanılarak, birçok sentetik ve gerçek atık su yüksek verimlilikle, hatta %100 ile tamamen mineralleştirilir (Ganiyu ve diğ., 2018).

Dolaylı Oksidasyon;

Dolaylı elektroliz fikri, organikler ve anot yüzeyi arasındaki doğrudan elektron transferinden kaçınarak elektrot kirlenmesini önlemektir. Bu nedenle, dolaylı elektrolizde kirleticiler, anotta elektrokimyasal olarak üretilen oksitleyiciler aracılığıyla çözeltinin büyük bölümünde oksitlenir (Martinez-Huitle, ve diğ., 2015). Anodik olarak üretilen oksitleyici türler arasında aktif klor en geleneksel olanıdır ve atık su arıtımı için en yaygın olarak kullanılandır (Ganiyu ve diğ., 2018). Gaz halindeki klor, hipokloröz asit veya hipoklorit iyonları formundaki aktif klor, çözeltide doğal olarak bulunan veya çözeltiye eklenen klorürlerden anodik olarak üretilir;



Klor elektrolitli yaklaşım, birçok kirleticilerin oksidasyonunda uygulanmıştır. Ancak özellikle zeytinyağı atıksuları gibi yüksek sodyum klorür konsantrasyonlu (5 g dm⁻³, ten fazla) tekstil ve tabakhane atık suları gibi gerçek atık suların arıtılması için uygundur. (Martínez-Huitle ve diğ., 2018). Literatürde, yerinde aktif klor üretimi için en çok kullanılan elektrot malzemeleri, klor gelişimi için iyi elektrokatalitik özelliklere sahip

platin veya metal oksitlerin bir karışımına (örn., RuO₂, TiO₂ ve IrO₂ (Martínez-Huitle ve diğ., 2018)) dayanmaktadır. Bu elektrotlar uzun ömürlü ve düşük maliyetlidir.

Elektrooksidasyon proseslerinde, ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır (Carneiro ve diğ., 2018). Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir (Shan ve diğ., 2017). Elektrooksidasyon' da en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir (Carneiro ve diğ., 2018). Bununla beraber, kurşun ve grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir.

Katodik oksidasyon;

Katot, doğrudan kirletici indirgeme yoluyla veya katodik reaksiyonlar yoluyla H₂ formunda enerji üreterek su arıtımında da önemli bir rol oynayabilir (Barillas ve diğ., 2009). Alternatif olarak, katodik H₂O₂ elektrooksidasyona dayalı dekontaminasyon, asidik (2.6) ve alkalın (2.7) ortamdaki oksijen indirgeme reaksiyonları yoluyla da desteklenebilir, katot malzemesi bu tür bir işlemde temel bir bileşendir (Martínez-Huitle ve diğ., 2018).



Gaz difüzyon elektrotları (GDE) olarak birkaç karbon katot malzemesi kullanılmıştır (teknik karbon ile politetrafloroetilen (PTFE), ağısı camsı karbon, karbon keçeler, aktif karbon keçesi, karbon nanotüpler, gazlı bezler, vb.) (Martínez-Huitle ve diğ., 2015). Bununla birlikte, karbon-PTFE, GDE, diğer malzemelerden daha yüksek H₂O₂ konsantrasyonu üretir. H₂O₂, pH kontrolü olmayan bölünmemiş bir hücrede katodik olarak elektroliz edilirse, işleme H₂O₂ ile anodik oksidasyon denir (AO-H₂O₂, anot adsorbe edilmiş •OH, H₂O₂ ve HO₂• üretir. Ayrıca ortamdaki mevcut aktif klor ile de Cl⁻ üretir.). Bu arada, AO-H₂O₂, asidik pH' da (~3.0), demir iyonlarının varlığında (atık sıvıda eklenmiş veya halihazırda mevcut) gerçekleştirilirse, elektrofenton teknolojisi oluşur, çünkü fenton' un reaksiyonu (2.8), çözelti kütlesinde elde edilir (Ganiyu ve diğ., 2018), homojen •OH üretir. Destekli veya şelatlı demir katalizörler ayrıca, çalışma pH

aralığını veya reaksiyondan (2.9) sürekli Fe^{2+} rejenerasyonunu destekleyebilen katotları genişletmek için kullanılmıştır, bu da başlangıçta az miktarda demir iyonunun kullanılmasına olanak tanır (Barillas ve diğ., 2009).



Cotillas ve arkadaşları (2018), farklı deneysel koşullarda BDD anot kullanarak atık sulardan Procion Red MX-5B boyasının uzaklaştırılmasını incelemiştir. Başlangıçtaki boya içeriğinin ve kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) tamamen ortadan kaldırıldığını ve düşük akım yoğunluklarının yanı sıra doğal pH ve yüksek akış hızları kullanıldığında proses verimliliğinin arttığını bildirmişlerdir.

Ganiyu ve arkadaşları (2019), çok yakın zamanda, organik kirleticilerin elektrokatalitik oksidasyonu için yeni uygun maliyetli anot malzemesi olarak yeni stokiometrik titanyum oksit (Ti_4O_7) önermiştir. Parasetamolün bozunması sırasında Ti_4O_7 , boyutsal olarak kararlı anottan (DSA) daha yüksek toplam organik karbon giderme verimliliği elde etmiştir, ancak verimliliği BDD anodundan biraz daha düşük çıkmıştır.

Klidi ve arkadaşları (2018), TiRuSnO_2 kullanarak gerçek bir kağıt fabrikası atık suyunun doğrudan ve dolaylı elektrooksidasyonunu incelemiştir. Klorür iyonlarının varlığının, aktif klorun elektrojenerasyonundan dolayı oksidasyon hızını önemli ölçüde arttırdığını bildirmiştir. Aslında, klorür ilave edilmeden KOİ'nin sadece %60'ı çıkarılmış; aksine, 1 veya 2 g/L klorür varlığında KOİ giderimi sırasıyla %87 ve %92 olmuştur.

Chung ve arkadaşları (2018) tarafından IrO_2 anot üzerinde elektrokimyasal olarak üretilen reaktif klor türleri tarafından farklı organik bileşiklerin (örn. belediye atık suları, hümik asit, nişasta, algin asit, albümin, vb.) kinetik ve seçicilik bozunması üzerine detaylı bir çalışma yapılmıştır. Organik madde gideriminin KOİ açısından kinetik davranışının, aktif klor ve kirleticilerin reaktivitesine bağlı olduğunu ve %25-40 ortalama akım verimine ulaştığını bildirmiştir.

Carneiro ve arkadaşları (2018), enrofloksasinin elektrooksidasyonunda BDD elektrot kullanarak elektrolitlerin etkisini incelemiştir. NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaNO₃ ve Na₃PO₄ elektrolitleri arasında NaCl nin diğer elektrolitlere oranla 10 kat daha hızlı, oksidasyona etki ettiğini bulmuştur.

Zou ve arkadaşları (2017), tekstil atık suyunda BDD elektrot ile elektro oksidasyon yaptıkları zaman oksidasyonun akım ve elektrolit (NaCl) konsantrasyonu ile lineer olarak arttığını tespit etmiştir.

Shan ve arkadaşları (2017), biyolojik olarak ön arıtılmış selülozik etanol atık sularının elektrooksidasyonla arıtılmasında, Sb katkılı Ti/SnO₂ elektrot kullanılarak ve optimal koşullar altında (20 mA·cm⁻², pH 5 ve destek elektroliti 0.1 M NaCl) renk giderme, %8.5 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve %69,1 çözünmüş organik karbon giderme verimlerini 150 dk gerçekleştirmiştir.

Palma-Goyes ve arkadaşları (2018), indigo carmine' nin, arıtılmasında elektrooksidasyon yöntemi ile Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃ elektrot kullanarak, farklı akım, pH ve elektrolit parametrelerini deneyerek, renk giderimi, KOİ, TOK ve ortalama oksidasyon durumu (AOS) incelenmiştir. Cl⁻ konsantrasyonundaki ve akım yoğunluğundaki artışların renk gidermeyi hızlandırdığını tespit etmiştir. Toplam renk giderme, %77,5 KOİ, %24 TOK ve 2,9 AOS elde edilmiştir.

Jalife-Jacobo ve arkadaşları (2016), bor katkılı elmas (BDD) anot kullanarak diazo boya kongo Kırmızısı bozunmasını incelediklerinde; Oksidasyon hızı, uygulanan akımla lineer olarak ve NaCl konsantrasyonu ile katlanarak arttığı gözlemlenmiştir.

Salazar ve arkadaşları (2018), endüstriyel tekstil boyasının (disperse sarı 3) elektrooksidasyon yöntemi ile Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂, Ti/Pt ve BDD elektrot kullanarak NaCl ve Na₂SO₄ elektrolitleri ile renk ve TOK giderimini incelemiştir. Sülfat ve klorür ortamında renk gideriminin sağlandığı tespit edilmiştir. BDD anot kullanımında TOK giderimi %90 ve tam renk giderimi sağlanmıştır.

He ve arkadaşları (2016), trifenilmetan boyanın elektrokimyasal mineralizasyonuna yönelik gözenekli bor katkılı elmas elektrot uygulamasında, çözeltide Cl⁻ varlığı , aktif klor oluşumundan dolayı KOİ ve renk giderimini desteklediğini ve gözenekli Ti/BDD

elektrotu, trifenilmetan boyanın elektrokimyasal renk giderme ve mineralizasyonunda mükemmel bir potansiyel sunduğunu tespit etmiştir.

Kuchtová ve arkadaşları (2020), bor katkılı elmas ve platin anotlar üzerinde Acid Blue 80 içeren model atık suyun elektrooksidasyonla arıtılmasında, Na_2SO_4 elektroliti kullanarak, 20–300 mA.cm^{-2} akımlarda, 24 saat süre ile pH 3-11 aralığında BDD ve Pt elektrotlarla çalışmalar yapmıştır. pH 3' te Pt elektrot ile KOİ giderimi %94 ve TOK giderimi de %64 sağlamıştır. BDD elektrotta ise pH 3' te %90 oranında mineralize edilerek KOİ' de %99 giderim sağlanmıştır.

Tang ve arkadaşları (2020), BDD elektrot ile X-6G boyasının elektrooksidasyon yöntemi ile 0,05 M Na_2SO_4 elektrolit, 100 mA cm^{-2} akım, 3,03pH' ta elektroliz sonucunda, 45 dk sonra renk tamamen gidermiştir ve 2 saatlik elektroliz sonrasında da %72,8 oranında TOK giderimi elde etmiştir.

Miao ve arkadaşları (2020), malakit yeşilinin BDD anot ile elektro-aktif edilmiş persülfat oksidasyon' unda 0,02 M persülfat çözeltisi ile 1,7 mA cm^{-2} akımda, 30 dk sürede, pH 4,4' te BDD elektrot ile elektroliz gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda %98,54 renk giderimi ve %60,10 TOK giderimi elde etmiştir.

Tsantaki ve arkadaşları (2012), tekstil boyahane atıklarının elektrooksidasyon ile arıtımını, BDD elektrot kullanarak, 8 mA.cm^{-2} akımda, 0,25 M HClO_4 elektroliti ile pH 1' de 22 °C de %80 TOK giderimi sağlamıştır.

Fil ve arkadaşları (2012), Antep fıstığı işleme atık sularının elektrooksidasyon yöntemiyle, BDD elektrot kullanarak pH 3' te 100 rpm devirde elektroliz ettiklerinde KOİ giderimini %37,83 ve TOK giderimini de %30,11 bulmuşlardır. Devir hızını 400 rpm çıkararak tekrar analiz ettiklerinde KOİ gideriminin %10,79 ve TOK gideriminin de %5,54 arttığını gözlemlemiş ve elektrooksidasyonu Antep fıstığı atık su arıtımında ön arıtma olarak kabul edilebilirliğini görmüşlerdir.

Can ve arkadaşları (2019), hazır kahve ve kahve ürünleri üretim atık sularından elektrooksidasyon yöntemi ile BDD elektrot kullanarak pH ayarlanmadan 500 rpm devirde 25°C sıcaklıkta elektroliz ederek, atık sudaki TOK giderimini %95 ve KOİ giderimi de %97 olarak gidermişler.

Gengeç (2017), elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon proseslerinin bir kombinasyonu ile oldukça toksik karton fabrika atık sularının arıtılmasında, ilk olarak 7,5 mA/cm² akımda, pH 7' de ve 60dk süre ile alüminyum elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon yapmış ve TOK giderimini %17,1, KOİ giderimini %14,2 ve bunların aksine bulanıklık giderimini %98,7 bulmuştur. İkincil bir arıtma yöntemi olarak elektrooksidasyon yöntemini kullanmıştır. Bu yöntemde elektrot olarak BDD elektrot kullanılmış, 100 mA / cm² akımda, pH 7,2' de, 5,0 g/L Na₂ SO₄ ve 180dk süre ile elektroliz dilmiştir. TOK giderimi %83,7 ve KOİ giderimi de %82,9 olarak elde edilmiştir.

Ultraviyole görünür spektroskopisi veya ultraviyole görünür spektrofotometri ("UV-Vis spektroskopisi" veya "UV-Vis spektrofotometri" olarak da bilinir) örneklerin optik özelliklerini ultraviyole ve görünür bölge dalga boyu aralıklarında (tipik olarak 190 ile 900/1100 nm arası) sayısallaştırır. Spesifik olarak, UV/Vis spektrofotometreler belirli bir dalga boyundaki ışığın ne kadarının örneğin içinden geçtiğini ve ne kadarının emilime uğradığını belirler. Bu tür bilgiler, porfirinler, benzenler ve naftalinler gibi organik türlerin veya nükleik asitler ve proteinler gibi biyomoleküllerin moleküler kimliğini, konsantrasyonunu, yapısını veya aktivitesini ortaya koyar. Spektrofotometre, sabit (yani, önceden tanımlanmış) veya değişken dalga boylarını tarayabilir ve tek- veya çift-ışınlı olabilir (Skoog ve diğ., 1998). İçme suyu analizleri, atık su analizleri, çözeltiye alınabilen katı maddelerdeki anyonların belirlenmesi, organik bileşiklerin değişik çözücülerde spektrumlarının alınmasında UV spektroskopisi sıklıkla kullanılmaktadır (Skoog ve diğ., 1998).

Floresans spektroskopisi moleküler floresans spektroskopisi ve atomik floresans spektroskopisi olarak ikiye ayrılır. Bazı moleküller uygun bir ışınla uyarıldıklarında belli dalga boylarında ışın yayarlar. Bu olaya "fotoluminesans" denir. Fotoluminesansın en çok bilinen şekli "floresans" ve "fosforesans" ışımalarıdır. Böyle ışımaları yapan moleküllerin sayısı oldukça sınırlıdır. Floresans ışınması kısa süreli bir ışımadır ve uyarıcı ışın molekülü uyarmaya devam ettiği sürece devam eder. Floresans ışınmasının incelendiği spektroskopiye "Floresans Spektroskopisi" denir. Floresans ışınması singlet halde gerçekleşir. Yani uyarılan elektron spinini değiştirmez, eşi olan temel haldeki elektrona hala zıt spinlidir. Moleküler floresansta molekül, uyarıcı ışının dalga boyundan daha

yüksek dalga boyunda ışın yayar. Yani daha düşük enerjide ışın yayılması söz konusudur. Molekül önce uyarıcı ışını absorplayarak üst enerji seviyesine çıkar. Sonra bir kısım enerjisini ışımasız olarak kaybeder, geri kalan enerjiyi de ışın olarak daha uzun dalga boyunda yayar. Aradaki bu farka “stokes kayması” denir. Floresans spektrumlarının en önemli özelliği uyarıcı dalga boyundan daha yüksek dalga boyunda yani daha düşük enerjide maksimum emisyonun elde edildiği bir spektrum olmasıdır. Bu farka karşılık olan enerji genellikle molekülün floresans ışıması yapmadan önce başka moleküllere çarpışmak suretiyle kaybedilmesi ile açıklanır. Geri kalan enerji de floresans ışıması olarak yayılır. Floresans spektroskopisi daha çok kantitatif amaçlı kullanılır. (Skoog ve diğ., 1998).

Raghu ve arkadaşları (2009), Boya atıklarının bozunması için elektrokimyasal oksidasyon tekniklerinin değerlendirilmesi çalışmalarında, boya bozunmasının etkinliğini değerlendirmek için FT-IR ve UV/VIS kullanmıştır. Spektrumda, görünür bölgede 622 nm' de maksimum absorbans olduğunu tespit etmişlerdir. Bu tepe, elektroliz sırasında yavaş yavaş kaybolmuştur. Ayrıca görünür bölgede 667 nm' de gözlenen başka bir tepe noktası daha varmış. Bu iki tepe, atık su ileri arıtma yöntemleri ile arıtıldıktan sonra UV/VVIS da tamamen ortadan kaybolduğunu görmüşlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Kullanılan Cihazlar

Numunenin pH' ı WTW pH 720 inolab marka pH metre cihazı ile ölçüldü. Güç kaynağı olarak TDK-Lambda marka bir doğru akım güç kaynağı kullanıldı. Deneysel düzenekte manyetik karıştırıcı olarak IKA C-MAG HS-7, sıcaklık parametresini ayarlamak için JULOBO F34 marka ısıtıcı / soğutucu cihazı kullanıldı. Numunenin bulanıklığını ölçmek için HACH 2100Q turbidimetre cihazı kullanıldı. TOK (Toplam Organik Karbon) parametresini ölçmek içinde SHIMADZU TOC-L (Total Organic Carbon Analyzer) cihazı kullanıldı. Karakterizasyon için floresans spektrumlarının ölçümünde VARIAN AGILENT CARY ECLIPCE cihazı, absorbands taraması içinde PG INSTRUMENTS T80+ UV/VIS SPEKTOMETER marka UV/VIS. Spektrofotometre kullanıldı. Elektrooksidasyon işlemi için CAMLAB ceketli soğutucu, BDD elektrot ve çelik elektrot kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada katı ve sıvı kimyasallar kullanılmıştır. Katı kimyasallar olarak; sodyum klorür (NaCl), Sıvı kimyasallar olarak; sülfürik asit (1M H₂SO₄) ve sodyum hidroksit (1M NaOH) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck'ten satın alınmıştır.

3.2. Yöntem

Bu Çalışmada Elektrooksidasyon prosesleri ile TOK giderimini araştırmak için sırasıyla pH, elektrolit, sıcaklık, akım ve zaman parametrelerinin etkileri incelendi.

Araştırmada kullanılan renksiz numune, Sakarya' da bulunan brode tekstil endüstrisinden alınmıştır. Atık suya ait değerler;

- pH : 4,76
- İletkenlik : 804 µS
- Bulanıklık : 46,9 NTU

➤ TOC : 6584 mg/L

EOX prosesinde, 600 mL hacme sahip çift cidarlı reaktörde deneyler yürütüldü. Şekil 3.1’de EOX prosesi verildi. Anot olarak 15 cm x 6 cm x 0,21 cm ölçülerinde BDD, katot olarak ise 12 cm x 6 cm x 0,2 cm ölçülerinde paslanmaz çelik plaka kullanıldı. Deneyler esnasında kullanılan numune hacmine bağlı olarak plakalarda aktif kullanılan alan değişim göstermektedir. 500 mL numune hacmi için bir plakada aktif kullanılan tek bir yüzdeki yüzey alanı 60 cm²’dir. Plakalar arası mesafe ise 2 cm’de sabitlendi. Toplam 1 anot ve 1 katot olmak üzere 2 plaka birbirlerine dikey ve paralel olacak şekilde yerleştirilip mono polar bağlanarak çalışmalar gerçekleştirildi.



Şekil 3.1 Elektrooksidasyon Düzeneği

Brode atık suyu elektrooksidasyon prosesine etki eden parametrelerin en uygun değerleri bulunduğundan sonra bu değerler dikkate alınarak elektrooksidasyon süresinin etkisi incelenmiştir. Elektrooksidasyon sırasında (0.dk., 30.dk., 60.dk., 90.dk., 150.dk., 180.dk., 210.dk., 240.dk. ve 600.dk) belirli zamanlarda alınan numuneler UV/VIS ve Floresans spektrumu analiz edilmiş ve elektrooksidasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği elde edilen spektrumlar ile yorumlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrooksidasyon

Atık suyun TOK değerinin yaklaşık 6580 mg/L olduğu tespit edildi. Süzölmüş numune ile süzölmemiş numune arasında fark olmadığı için numunenin süzölmeden direkt analiz edilmesine karar verildi. TOK cihazında çizilen kalibrasyon grafiğı 0-100 arası olduğu içi numuneler 100 kat seyreltilerek analiz edildi.

Elektrooksidasyonda BDD ve çelik elektrot kullanılmasına karar verildi. Elektrotlar arasına 2 cm' lik teflon konularak, ceketli balon içerisinde düzenek hazırlandı.



Şekil 4.1 Elektrooksidasyon reaktörü

Şekil 4.1' de göröldüğü gibi elektrotların sıvı içerisinde ne kadar daldırıldığı işaretlendi. Daha sonra elektrotlar dışarı çıkarılarak sıvı içerisinde giren kısmı cetvel yardımı ile ölçöldü. Sıvı içerisinde kalan elektrot 'un uzunluğu 10 cm genişliğı 6 cm olduğu belirlendi.

$$10\text{cm} * 6\text{cm} = 60\text{cm}^2; \quad (4.1)$$

Elektrot 'un aktık suya temas eden yüzey alanı,

$$60\text{cm}^2 * 0,0001 \text{ m}^2/\text{cm}^2 = 0,0060\text{m}^2 ; \quad (4.2)$$

Elektrot 'un aktif suya temas eden yüzey alanı,

Elektroliz sırasında 500 A/m² (Amper) akım uygulayabilmek için verilmesi gereken akım hesaplandı.

$$(1\text{m}^2 * X) = (500 \text{ Amper} * 0,0060\text{m}^2) \rightarrow X = 3 \text{ Amper} \quad (4.3)$$

Akümülatörden 3 amper ayarlandı. Fakat atık suyun iletkenliği düşük olduğu için 1g NaCl (2 g/L) ile iletkenlik artırıldı.

4.2.1. pH' ın Etkisi

Atık su arıtımında pH' nın renk giderimine ve TOK giderimine etki ettiği geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (Shan ve diğ., 2017), (Kuchtová, ve diğ., 2020), (Miao ve diğ., 2020), (Tsantaki ve diğ., 2012), (Gengeç, 2017). Atık suyun iletkenliğini arttırmak için 2 g/L NaCl kullanıldı. Beher içerisine 1g NaCl alındı. Üzerine 500 mL atık su eklenerek homojen olana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 3 – 4 – 5 – 6 ve 8 pH 'larda 5 adet numune hazırlandı. 3 Amper akım verilerek elektrooksidasyon yapıldı. 0. Dakika, 15. dakika, 30. dakika, 60. dakika ve 120. dakikalarda numuneler alınarak TOK değerleri ölçüldü. Tablo 4.1. pH 3 analiz sonuçları

pH : 3 - 3 Amper - 2 g/L NaCl - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	31,04	30,86	31,01	31,14	31,40	31,65
pH	3,00	-	-	-	-	4,10
TOK (mg/L)	63,82	60,09	57,81	53,53	51,50	50,55

Tablo 4.2. pH 4 analiz sonuçları

pH : 4 - 3 Amper - 2 g/L NaCl - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	38,10	31,00	30,95	30,49	30,84	30,84
pH	4,00	-	-	-	-	5,00
TOK (mg/L)	60,83	57,98	57,13	55,35	53,63	50,25

Tablo 4.3. pH 5 analiz sonuçları

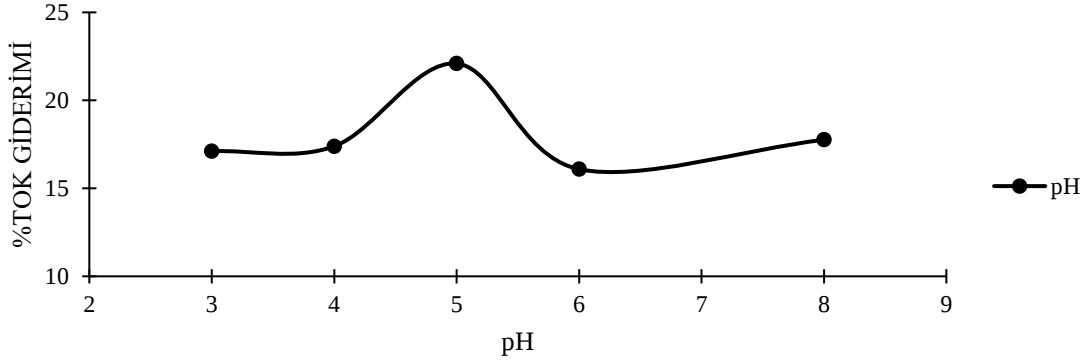
pH : 5 - 3 Amper - 2 g/L NaCl - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	34,01	26,69	27,16	28,09	28,20	29,37
pH	5,00	-	-	-	-	5,07
TOK (mg/L)	62,62	59,86	56,97	54,15	51,39	48,79

Tablo 4.4. pH 6 analiz sonuçları

pH : 6 - 3 Amper - 2 g/L NaCl - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	33,89	31,48	31,86	32,35	32,84	33,13
pH	6,00	-	-	-	-	5,34
TOK (mg/L)	60,90	59,66	57,72	57,59	56,39	51,10

Tablo 4.5. pH 8 analiz sonuçları

pH : 8 - 3 Amper - 2 g/L NaCl - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	34,02	29,62	30,10	30,67	30,84	31,16
pH	8,00	-	-	-	-	5,26
TOK (mg/L)	66,41	64,62	60,94	58,70	56,39	54,10



Şekil 4.2 Farklı pH larda %TOK giderimi sonuçları

Yapılan çalışma sonuçlarından da görüldüğü üzere incelenen atık suyun farklı pH' lardaki 120 dakika sonrası TOK giderim değerlerinde çok küçük farklılıklar olduğu gözlemlendi. Bu durum Kuchtová ve ark. (2020) nın çalışmasında da belirtildiği gibi TOK giderimine pH' ın etken olmadığı ve kullanılan elektrota bağlı olduğu tespit edilmiştir. TOK miktarı maksimum 5025 mg/L' ye kadar indirilebildiği ve pH' ın brode atık suyunda TOK

giderim değeri önemli parametre olmadığı görüldü. Elektrolit miktarı değiştirilerek denemeler yapılmasına karar verildi.

4.2.2. Elektrolit’ in Etkisi

Tekstil endüstrisi atık sularında ve boyalı atık sularda elektrolit seçiminin ve analizde kullanılan elektrolit miktarının renk gideriminde, KOİ gideriminde, akım verimliliğinde ve TOK gideriminde etkin rol oynadığı, daha önce yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir (Chung ve diğ., 2018), (Zou ve diğ., 2017), (Shan ve diğ., 2017), (Palma-Goyes ve diğ., 2018), (Jalife-Jacobo ve diğ., 2016), (Salazar ve diğ., 2018), (He ve diğ., 2016), (Kuchtová, ve diğ., 2020). NaCl nin diğer elektrolitlere oranla TOK gideriminde daha yüksek verim gösterdiği için elektrolit olarak NaCl kullanımına karar verildi. Bu aşamada elektrolit miktarları artırılarak denemeler gerçekleştirildi. pH ‘ın TOK değerlerini düşürmede etkisi olmadığı görüldüğünden kendi pH ‘sın da (pH :5’ te)deneylere devam edilmesine karar verildi.

Bu deneylerde yine 3 amper akım uygulanarak, pH 5’ te, 4 g/L NaCl, 5 g/L NaCl, 6 g/L NaCl ve 8 g/L NaCl elektrolit 500 mL’lik atık suya eklenerek, 25°C de deneyler yapıldı.

Tablo 4.6. Elektrolit (3 g/L NaCl) analiz sonuçları

3 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	31,70	30,02	27,94	28,10	28,39	28,54
pH	5,00	-	-	-	-	5,66
TOK (mg/L)	59,31	54,50	53,90	52,25	49,66	47,79

Tablo 4.7. Elektrolit (4 g/L NaCl) analiz sonuçları

4 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	19,74	17,86	18,03	18,59	18,91	19,60
pH	5,00	-	-	-	-	5,40
TOK (mg/L)	59,89	58,27	55,74	54,19	51,62	49,80

Tablo 4.8. Elektrolit (5 g/L NaCl) analiz sonuçları

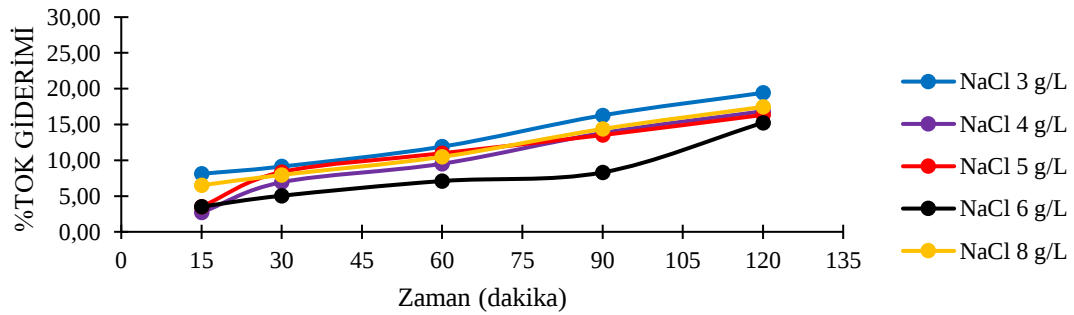
5 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	20,50	19,35	19,70	19,96	20,36	20,58
pH	5,00	-	-	-	-	5,90
TOK (mg/L)	61,03	58,88	55,93	54,33	52,78	51,06

Tablo 4.9. Elektrolit (6 g/L NaCl) analiz sonuçları

6 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	16,59	15,65	15,74	16,06	16,14	16,42
pH	5,00	-	-	-	-	6,11
TOK (mg/L)	59,86	57,75	56,84	55,61	54,89	50,74

Tablo 4.10. Elektrolit (8 g/L NaCl) analiz sonuçları

8 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	13,65	12,21	11,69	12,87	13,23	13,40
pH	5,00	-	-	-	-	6,36
TOK (mg/L)	60,59	56,65	55,77	54,24	51,88	50,01



Şekil 4.3 Farklı elektrolit miktarlarında %TOK giderimi sonuçları

Elektroliz ortamına eklenen NaCl elektrolit miktarı 3-8 g/L arasında değiştiğinde en düşük TOK değeri 4779 mg/L olarak elde edildi. Bu değer 3 g/L NaCl eklendiğinde bulundu. Zou ve arkadaşları (2017) da farklı konsantrasyonlarda NaCl elektroliti denelerinde en yüksek verimi 3 g/L elektrolit kullanımında almıştır. Aynı çalışmalarında zamanda elektrolit kullanımının enerji tüketimini de düşürdüğü tespit etmiştir.

4.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Brode atık suyunda pH ve elektrolit parametrelerin TOK giderimine etkisi 25 °C derecede gerçekleştirildi. Sıcaklığın TOK giderimine etkisinin anlaşılması için Brode atık suyunun başlangıç sıcaklığı 35 °C ve 45 °C çıkarılarak çalışıldı. Sıcaklığın sabit tutulabilmesi için su havuzu kullanılarak numunenin başlangıç pH' ında, 500 Amper/m² (3amper) 3g/L NaCl elektrolit kullanılarak 25 °C, 35 °C ve 45 °C 'lerde deneylerin yapılmasına karar verildi. Bu üç farklı sıcaklık çalışması sonucunda 25 °C nin üzerindeki sıcaklık değerlerinde TOK gideriminde herhangi bir azalış görülmediğinden. Daha sonraki tüm çalışmalar 25 °C de gerçekleştirildi.

Tablo 4.11. 25 °C de sıcaklık analiz sonuçları

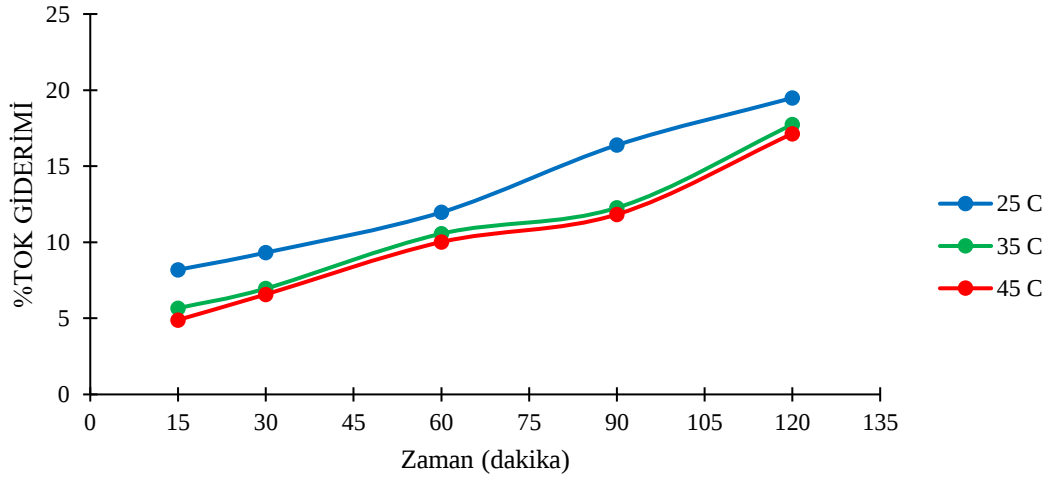
25 °C 3 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	31,70	30,02	27,94	28,10	28,39	28,54
pH	5,00	-	-	-	-	5,66
TOK (mg/L)	59,33	54,47	53,80	52,23	49,61	47,77

Tablo 4.12. 35 °C de sıcaklık analiz sonuçları

35 °C 3 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	25,90	22,40	22,51	23,07	23,32	23,52
pH	5,00	-	-	-	-	5,60
TOK (mg/L)	60,50	57,07	56,29	54,11	53,08	49,77

Tablo 4.13. 45 °C de sıcaklık analiz sonuçları

45 °C 3 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	26,80	20,01	20,93	21,58	23,90	24,30
pH	5,02	-	-	-	-	4,78
TOK (mg/L)	60,10	57,16	56,15	54,08	52,99	49,80



Şekil 4.4 Farklı sıcaklıklarda %TOK giderimi sonuçları

3 g/L NaCl elektrolit, atık suyun kendi pH' ında ve 3 amperde 25 °C, 35 °C ve 45 °C de yapılan elektroliz sonucunda 25 °C de TOK 4777 mg/L ye düşürülerek %19,48 TOK giderimi elde edildi.

4.2.4. Akım' ın Etkisi

Elektrooksidadasyonda en önemli parametrelerden biri de akımdır. Geçmiş yıllarda yapılan araştırmalarda akımın KOİ ve TOK giderimine doğrudan etki ettiği görülmüştür (Zou ve diğ., 2017), (Palma-Goyes ve diğ., 2018), (Jalife-Jacobo ve diğ., 2016), (Tsantaki, ve diğ., 2012). Brode tekstil atık suyunda akımın etkisini incelemek için sıcaklık, soğutma suyu kullanılmadan ve soğutuculu su havuzu yardımı ile 25 °C ye ayarlanarak 3A, 4,5A ve 6A de deneylerin yapılmasına karar verildi.

Tablo 4.14. 3 Amper de akım analiz sonuçları

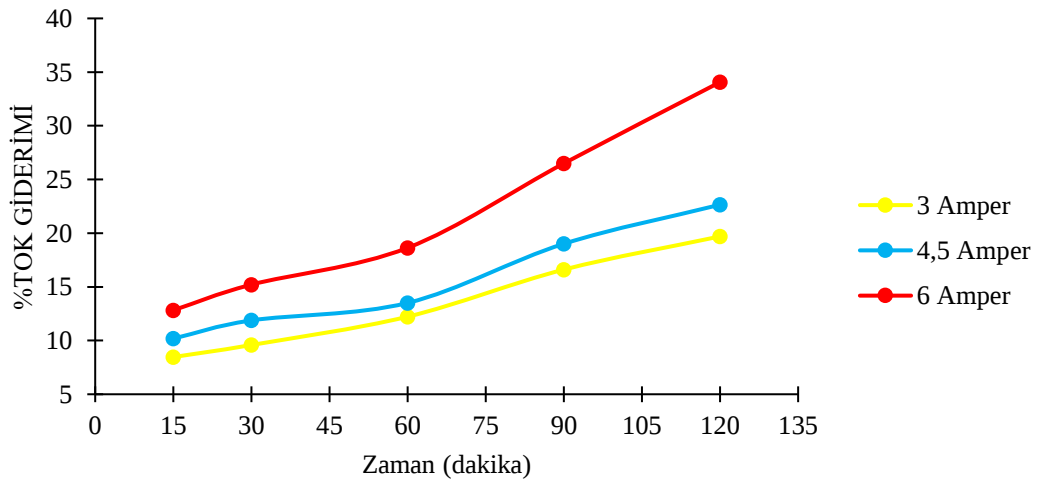
25 °C 3 g/L NaCl - pH : 5 - 3 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	31,70	30,02	27,94	28,10	28,39	28,54
pH	5,00	-	-	-	-	5,66
TOK (mg/L)	59,55	54,51	53,84	52,27	49,66	47,82

Tablo 4.15. 4,5 Amper de akım analiz sonuçları

25 °C 3 g/L NaCl - pH : 5 - 4,5 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	35,28	27,88	28,92	31,56	33,80	34,96
pH	5,00	-	-	-	-	5,74
TOK (mg/L)	59,60	53,53	52,52	51,55	48,27	46,10

Tablo 4.16. 6 Amper de akım analiz sonuçları

25 °C 3 g/L NaCl - pH : 5 - 6 Amper - 500 mL atık numune						
t (Dakika)	0	15	30	60	90	120
V (volt)	47,80	34,10	35,09	37,08	38,64	39,52
pH	5,00	-	-	-	-	6,08
TOK (mg/L)	58,65	51,13	49,73	47,72	43,11	38,67



Şekil 4.5 Farklı amperlerde %TOK giderimi sonuçları

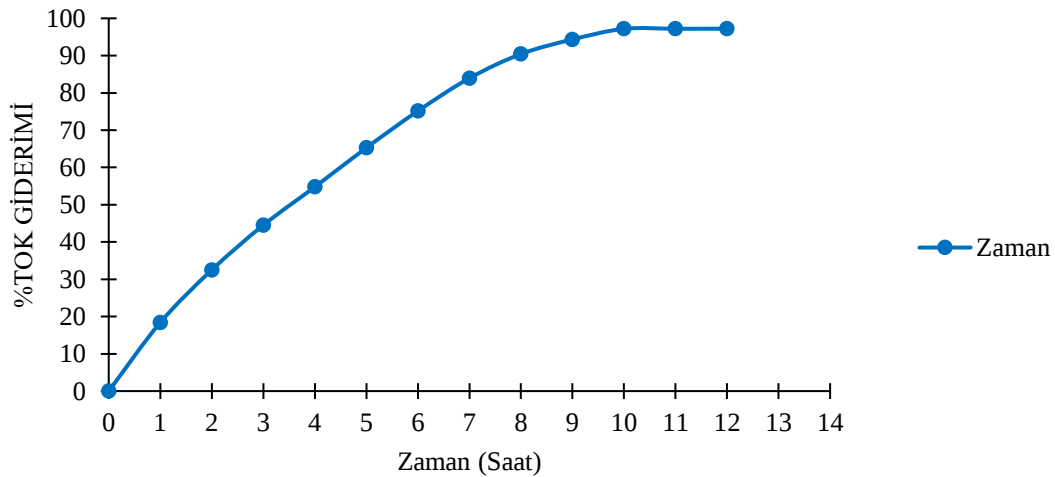
TOK miktarı 3A’ de 4782 mg/L’ye kadar, 4,5A ‘de 4610 mg/L’ye kadar ve 6A ‘de ise 3867 mg/L’ye kadar düşürüldü. Gengeç (2017) atık su arıtım çalışmasında, akım yoğunluğunun ve çalışma süresinin etkilerini 3.0–12,0 mA/cm² ve 0–60 dk aralığında incelenmiştir. 60 dakika boyunca 3.0, 6.0, 7.5, 12,0 mA/cm²’de maksimum uzaklaştırma verimleri TOK için %14,2, %16,8, %17,1 ve %18,2 olarak bulmuştur. Deneyin 6A ‘de, 3 g/L NaCl ve başlangıç pH ‘ında 10 saat süre ile yapılmasına karar verildi.

4.2.4. Zaman’ ın Etkisi

Sıcaklığın sabit tutulabilmesi için su havuzu kullanılarak numunenin başlangıç pH’ ında, 1000 amperde (6 amper) 3g/L NaCl elektrolit kullanılarak 25°C ‘de ve 10 saat süre ile deneylerin yapılmasına karar verildi.

Tablo 4.17. 25 °C de 6 Amperde zaman (10 saat) analizi

25 °C 3 g/L NaCl - pH : 5 - 6 Amper - 500 mL atık numune											
t (Saat)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V (volt)	50,24	35,75	40,92	40,58	40,07	40,15	40,09	40,18	40,25	40,28	39,50
pH	5,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,00
TOK (mg/L)	56,52	46,13	38,15	31,36	25,56	19,63	14,05	9,077	5,410	3,198	1,591

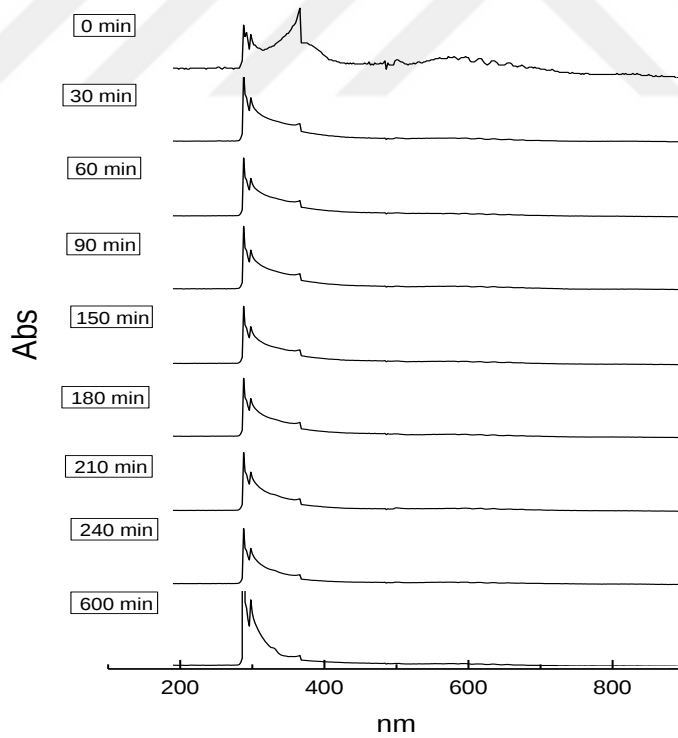


Şekil 4.6 Farklı zamanlarda %TOK giderimi sonuçları

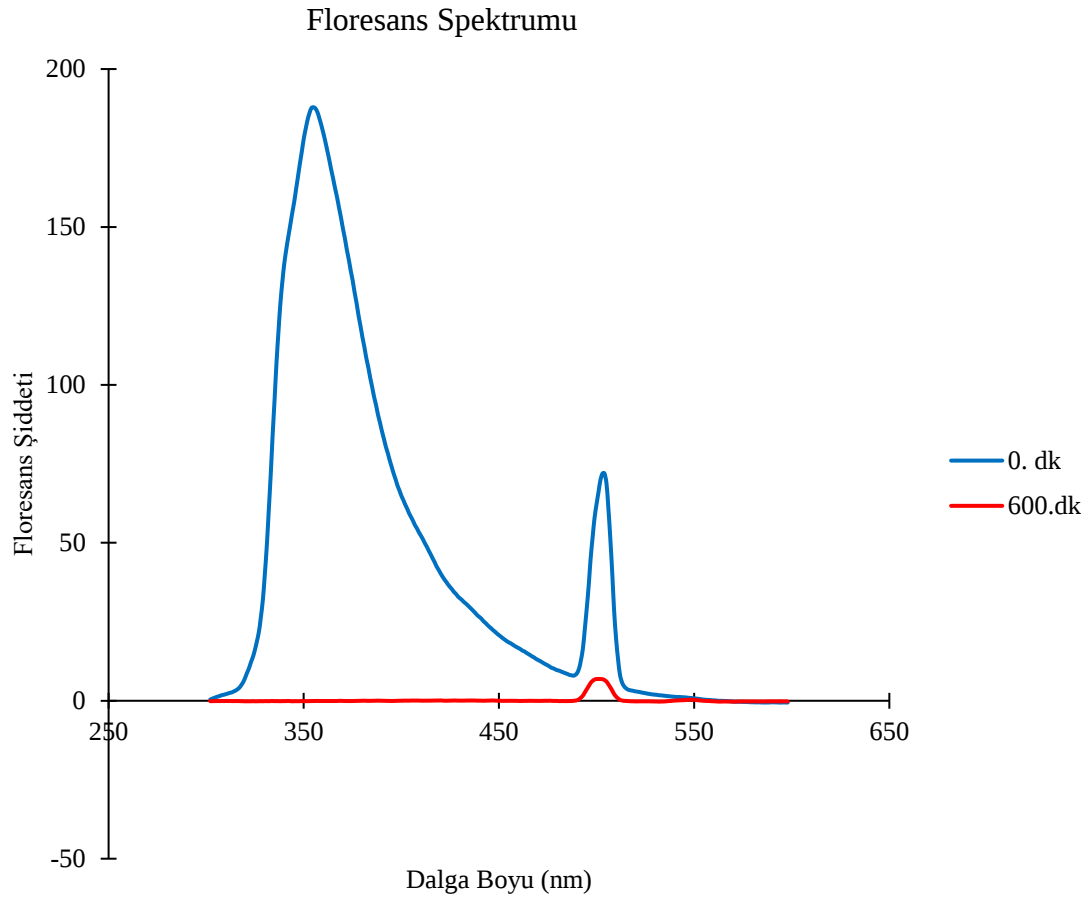
TOK miktarı 10 saatin sonunda 159,10 mg/L'ye kadar düştüğü görüldü. Deney sonunda pH 'ında 11 'e yükseldiği tespit edildi.

6 amperde 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 ve 600. dakikalarda 30'ar mL numuneler alınarak karakterizasyon için ayrıldı.

Brode atık suyunda bulunan moleküler karbon bileşiklerinden oluşan kirlilik TOK değeri 6584 mg/L iken elektrooksidasyon sonucunda 159,10 mg/L ye düşürüldü. Bu sonucu teyit etmek için ham atık su ve farklı zamanlarda gerçekleştirilen elektrooksidasyon sonrasında alınan örnekler 10 kat seyreltilerek UV/VIS ve Floresans Spektrofotometresinde tayin edildi. Bunlara ait grafikler şekil 4.7 ve şekil 4.8 de görülmektedir. Grafiklerden de görüleceği üzere kirliliği oluşturan moleküler bileşiğe ait pikin 600 dakika elektrooksidasyon sonucunda kaybolduğu görülmüştür. Bu nedenle elektrooksidasyon sonucunda TOK' un %97,58 oranında gideriminin sağlandığı doğrulanmış oldu.



Şekil 4.7 Brode atık suyunun farklı sürelerdeki elektrooksidasyon prosesinden sonra UV-Vis spektrumları.



Şekil 4.8 Brode atık suyunun farkı sürelerdeki elektrooksidasyon prosesinden sonra Floresans spektrumları.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde tekstil atık sularının arıtılarak içeriğindeki organik ve inorganik bileşiklerin zararsız hale getirilmesinde birçok arıtma yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin seçilmesinde kirleticilerin biyolojik ve kimyasal yapısı gibi özellikleri önemli rol oynamaktadır. Tekstil endüstrisinden çıkan atıkların türlerine göre çok kısa sürede arıtıldığı gibi içerisindeki organik ve inorganik kirleticilerin miktarına bağlı olarak çok uzunda sürebilmektedir.

Bu çalışmada elektrot materyali olarak BDD elektrot ve paslanmaz çelik kullanılarak brode endüstri atık suyunun elektrooksidasyon yöntemi ile TOK giderimi incelenmiştir.

Elektrooksidasyon yönteminde pH, akım, sıcaklık, elektrolit miktarı ve zaman parametreleri optimize edilerek en iyi TOK giderim koşulları tespit edilerek elektrooksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

pH parametresinin optimizasyonu, akım, elektrolit miktarı, sıcaklık ve zaman parametreleri sabit tutularak 3, 4, 5, 6 ve 8 gibi farklı pH' larda elektrooksidasyon yöntemi uygulanarak TOK giderimi incelendiğinde en yüksek giderimin %22,9 giderimle pH 5 te olduğu tespit edilmiştir.

Elektrolit miktarının optimizasyonu, akım, pH, sıcaklık ve zaman parametreleri sabit tutularak 3 g/L NaCl, 4 g/L NaCl, 5 g/L NaCl, 6 g/L NaCl ve 8 g/L NaCl gibi farklı elektrolit miktarlarında elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak TOK giderimi incelendiğinde en yüksek giderim %19,42 giderim ile 3 g/L NaCl de olduğu tespit edilmiştir.

Sıcaklık parametresinin optimizasyonu, akım, pH, elektrolit miktarı ve zaman parametreleri sabit tutularak 25°C, 35°C ve 45°C gibi farklı sıcaklıklarda elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak TOK giderimi incelendiğinde en yüksek giderim %19,48 giderim ile 25°C' de gerçekleştiği görülmüştür.

Akım parametresinin optimizasyonu, pH, sıcaklık, elektrolit miktarı ve zaman parametreleri sabit tutularak 3 amper, 4,5 amper ve 6 amperde elektrooksidasyon yöntemi

kullanılarak TOK giderimi incelendiğinde en yüksek giderim %34,09 giderim ile 6 amperde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Optimizasyonlar sonrası yapılan deneyde farklı zaman dilimlerinde alınan numunelerle, Floresans Spektroskopisinde ve UV/VIS spektrofotometresinde karakterizasyon yapıldı. Floresans spektrumunda ham atık suyuna ait görülen pikler, 600 dakika elektrooksidasyon sonucunda kaybolduğu gözlenmiştir. UV/VIS da absorbans taraması yapıldığında 200-400 dalga boylarında görülen geniş bir pikin zamanla kaybolduğu görüldü. Yapılan karakterizasyon ile TOK gideriminin gerçekleştiği doğrulandı.

Brode atık suyun da TOK miktarın yüksekliğinin, polivinilalkol, erimiş polyester, elyaf gibi polimerik karbon içeriğinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bu yapıların düşük akımda, kısa sürede giderilmesi zor olduğu ve TOK giderimi düşük olduğu elde ettiğimiz sonuçlarda görülmektedir.

Optimizasyonlar sonucunda pH 5, elektrolit miktarı 3 g/L NaCl, sıcaklık 25 °C' de ve 6 amperde elektrooksidasyon gerçekleştirilerek 10 saatin sonunda TOK 159,10 mg/L' ye düşürülerek %97,58 giderim başarısı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abo-Elela, S. I., El-Gohary, F. A., Ali, H. I., & Wahaab, R. S. A. (1988). Treatability studies of textile wastewater. *Environmental Technology*, 9(2), 101-108.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M. N., Leclerc, J. P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., & Nejmeddine, A. (2005). Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical engineering and processing: Process intensification*, 44(4), 461-470.
- Anonim, *Bursa Çevre Merkezi Aylık Bülten*, Kasım 2002, Bursa.
- Asfour, H. M., Nassar, M. M., Fadali, O. A., & El-Geundi, M. S. (1985). Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as an absorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*, 35(1), 28-35.
- Baburşah, S. (2004). *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Gerikazanımı Ve Yeniden Kullanılması* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109(12), 6570-6631..
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603-643.
- Can, O. T., Gengec, E., & Kobya, M. (2019). TOC and COD removal from instant coffee and coffee products production wastewater by chemical coagulation assisted electrooxidation. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 28-35.
- Carneiro, J. F., Aquino, J. M., Silva, A. J., Barreiro, J. C., Cass, Q. B., & Rocha-Filho, R. C. (2018). The effect of the supporting electrolyte on the electrooxidation of enrofloxacin using a flow cell with a BDD anode: Kinetics and follow-up of oxidation intermediates and antimicrobial activity. *Chemosphere*, 206, 674-681.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, 38(1), 11-41.
- Chen, G., Chen, X., & Yue, P. L. (2000). Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of environmental engineering*, 126(9), 858-863.
- Chung, C. M., Hong, S. W., Cho, K., & Hoffmann, M. R. (2018). Degradation of organic compounds in wastewater matrix by electrochemically generated reactive chlorine species: kinetics and selectivity. *Catalysis Today*, 313, 189-195.
- Cotillas, S., Clematis, D., Cañizares, P., Carpanese, M. P., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2018). Degradation of dye Procion Red MX-5B by electrolytic and electro-irradiated technologies using diamond electrodes. *Chemosphere*, 199, 445-452.

- Cotillas, S., Llanos, J., Cañizares, P., Clematis, D., Cerisola, G., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2018). Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation. *Electrochimica Acta*, 263, 1-7.
- EPA, (1997) Profile Of The Textile Industry, U.S. "Government Printing Office Superintendent Of Documents".
- EPA, (2000) "Emergency Planning And Community Right-To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry".
- Fil, B. A., Boncukoğlu, R., Yılmaz, A. E., & Bayar, S. (2012). Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokoksiasyon Yöntemiyle Ön Arıtım Çalışmaları. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 2(2), 29-36.
- Ganiyu, S. O., Zhou, M., & Martinez-Huitle, C. A. (2018). Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103-129.
- Ganiyu, S. O., Oturan, N., Raffy, S., Cretin, M., Causserand, C., & Oturan, M. A. (2019). Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media. *Separation and Purification Technology*, 208, 142-152.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F., & Chen, G. (2005). Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Separation and purification technology*, 43(2), 117-123.
- Gençoğlu, S. (1991) "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Atıksu Arıtma Yöntemleri", Lisans Tezi, *İ.T.Ü.Kimya-Metalurji Fakültesi*, İstanbul.
- Gengec, E. (2017). Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes. *Ecotoxicology and environmental safety*, 145, 184-192.
- He, Y., Wang, X., Huang, W., Chen, R., Lin, H., & Li, H. (2016). Application of porous boron-doped diamond electrode towards electrochemical mineralization of triphenylmethane dye. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 292-298.
- Jalife-Jacobo, H., Feria-Reyes, R., Serrano-Torres, O., Gutiérrez-Granados, S., & Peralta-Hernández, J. M. (2016). Diazo dye Congo Red degradation using a Boron-doped diamond anode: An experimental study on the effect of supporting electrolytes. *Journal of hazardous materials*, 319, 78-83.
- Kaur, P., Kushwaha, J. P., & Sangal, V. K. (2017). Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 13-22.

- Klidi, N., Clematis, D., Delucchi, M., Gadri, A., Ammar, S., & Panizza, M. (2018). Applicability of electrochemical methods to paper mill wastewater for reuse. Anodic oxidation with BDD and TiRuSnO₂ anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 815, 16-23.
- Kırdar, E. (1995) "Tekstil Atıksularında Renk Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Kuchtová, G., Chýlková, J., Váňa, J., Vojs, M., & Dušek, L. (2020). Electro-oxidative decolorization and treatment of model wastewater containing Acid Blue 80 on boron doped diamond and platinum anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 863, 114036.
- Lin, S. H., & Chen, M. L. (1997). Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water research*, 31(4), 868-876.
- Martinez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324-1340.
- Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Sires, I., & Scialdone, O. (2015). Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chemical reviews*, 115(24), 13362-13407.
- Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., & Scialdone, O. (Eds.). (2018). *Electrochemical water and wastewater treatment*. Butterworth-Heinemann.
- McKay, G. (1984). Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*, 34(6), 294-310.
- Miao, D., Liu, G., Wei, Q., Hu, N., Zheng, K., Zhu, C., ... & Ma, L. (2020). Electro-activated persulfate oxidation of malachite green by boron-doped diamond (BDD) anode: effect of degradation process parameters. *Water Science and Technology*, 81(5), 925-935.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*, 84(1), 29-41.
- Naomi P. B., Cilifton F. & Tracie W. (1993) , Electro-pure alternating current electrocoagulation. *Emerging Technol. Summary, EPA*, 540, 93.
- Palma-Goyes, R. E., Silva-Agredo, J., Vazquez-Arenas, J., Romero-Ibarra, I., & Torres-Palma, R. A. (2018). The effect of different operational parameters on the electrooxidation of indigo carmine on Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 3010-3017.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews*, 109(12), 6541-6569.

- Raghu, S., Lee, C. W., Chellammal, S., Palanichamy, S., & Basha, C. A. (2009). Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents—A comparative approach. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 748-754.
- Salazar, R., Ureta-Zañartu, M. S., González-Vargas, C., do Nascimento Brito, C., & Martinez-Huitle, C. A. (2018). Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. *Chemosphere*, 198, 21-29.
- Shan, L., Liu, J., Ambuchi, J. J., Yu, Y., Huang, L., & Feng, Y. (2017). Investigation on decolorization of biologically pretreated cellulosic ethanol wastewater by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal*, 323, 455-464.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336-8367.
- Skoog, D.A, Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Ankara, Bilim Yayıncılık
- Socha, K.(1991) , Treatment of Textile Effluents, *Textile Monta*, 12, 52-56.
- Şen, S., & Demirer, G. N. (2003). Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water research*, 37(8), 1868-1878.
- Tang, Y., He, D., Guo, Y., Qu, W., Shang, J., Zhou, L., ... & Dong, W. (2020). Electrochemical oxidative degradation of X-6G dye by boron-doped diamond anodes: Effect of operating parameters. *Chemosphere*, 258, 127368.
- Tsantaki, E., Velegraki, T., Katsaounis, A., & Mantzavinos, D. (2012). Anodic oxidation of textile dyehouse effluents on boron-doped diamond electrode. *Journal of hazardous materials*, 207, 91-96.
- Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114(2), 38-41.
- Zou, J., Peng, X., Li, M., Xiong, Y., Wang, B., Dong, F., & Wang, B. (2017). Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption. *Chemosphere*, 171, 332-338.
- URL-1:<https://blog.teledynetekmar.com/blog/bid/392322/understanding-total-organic-carbon-toc-and-why-it-should-be-measured/>, (Ziyaret tarihi 04 Aralık 2021).
- URL-2:https://en.wikipedia.org/wiki/Broderie_anglaise/, (Ziyaret Tarihi: 02 Aralık 2021)
- URL-3:https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_lace/, (Ziyaret Tarihi: 29 Kasım 2021)

URL-4:https://en.wikipedia.org/wiki/Total_organic_carbon/, (Ziyaret Tarihi: 01 Aralık 2021).

URL-5:<http://www.rotalab.com/tr/urunler/molekuler-spektroskopi/fourier-donusumlu-kizilotesi-spektroskopi-ftir.html/>, (Ziyaret Tarihi: 19 Aralık 2021)



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Diyarbakır’da, lise öğrenimini Mersin’de tamamladı. 2004 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Boya Teknolojisi Bölümünden 2001 yılında Boya Teknisyeni olarak mezun oldu. 2001 yılında girdiği DGS (Dikey Geçiş Sınavı) ile Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2004 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2018-2021 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitimi görmektedir. Profesyonel iş hayatına 2006 yılında Polisan Boya’da Kalite Kontrol Laborantı olarak başladı. 2008 – 2013 yılları arasında Polisan Boya’da Ar-Ge departmanında, Ar-Ge Uzmanı olarak 5 yıl görev yaptı. 2013-2015 yılları arasında Polisan Boya’da Kalite Kontrol Mühendisliği yaptı. 2015-2020 yılları arasında Polisan Kimya’da Kalite Kontrol Yöneticiliği yaptı. 2020 yılından beri Kenitex Boya’da Farika Müdürü olarak görev yapmaya devam etmektedir.

