

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK GERİLİMLİ ELEKTRİK DEŞARJİ KULLANILARAK
ORGANİK BOYALARIN GİDERİMİ**

Damla YAŞLIOĞLU

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2013**

© 2013 [Damla YAŞLIOĞLU]

TEZ ONAYI

Damla YAŞLIOĞLU tarafından hazırlanan "**Yüksek Gerilimli Elektrik Deşarjı Kullanılarak Organik Boyaların Giderimi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Osman Nuri AĞDAĞ
Pamukkale Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd.Doç.Dr.Ebru ÇOKAY ÇATALKAYA
Dokuz Eylül Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Damla YAŞLIOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	4
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Boyar Maddelerin Tarihçesi	5
2.2. Boya ve Boyarmadde	5
2.3. Renk Teorileri	6
2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	8
2.4.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	8
2.4.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler	8
2.4.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler	8
2.4.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	9
2.4.2.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler	9
2.4.2.2. Asidik (anyonik) boyarmaddeler	10
2.4.2.3. Direkt boyarmaddeler	10
2.4.2.4. Mordan boyarmaddeler	10
2.4.2.5. Reaktif boyarmaddeler	11
2.4.2.6. Küpe boyarmaddeleri	11
2.4.2.7. İnkişaf boyarmaddeleri	11
2.4.2.8. Metal-kompleks boyarmaddeler	12
2.4.2.9. Dispersiyon boyarmaddeleri	12
2.4.2.10. Pigment boyarmaddeleri	12
2.4.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma	12
2.5. Boyar Maddelerin Çevresel ve Toksik Etkisi	13
2.6. Boya Giderim Teknikleri	14
2.7. İleri Oksidasyon Prosesleri	16
2.7.1. Ultraviyole fotoliz	17
2.7.2. Ozon oksidasyonu	20
2.7.3. Hidrojen peroksit oksidasyonu	22
2.7.4. TiO ₂ fotokatalizi	24
2.7.5. Elektrokimyasal oksidasyon	26
2.7.6. Islak oksidasyon	27
2.7.7. Ultrasonik ısınlama	27
2.7.8. Suyun radyolizi	28
2.8. Darbeli Yüksek Gerilimli Elektrik Deşarjı Teknolojisi	29
2.8.1. Elektrik deşarjı türleri	29
2.8.1.1. Gaz deşarjları	29
2.8.1.1.1. Düşük basınçlı gaz deşarjları	29
2.8.1.1.2. Yüksek basınçlı gaz deşarjları	30
2.8.1.2. Su deşarjları	31
2.8.2. Suda darbeli elektrik deşarjının oluşumu ve ilerlemesi	37

2.8.3. Suda darbeli elektrik deşarjları tarafından başlatılan prosesler.....	38
2.8.3.1.Fiziksel prosesler.....	39
2.8.3.2.Kimyasal prosesler	40
2.8.3.2.1. Kimyasal reaktanların üretimi.....	40
2.8.3.3. Reaksiyon mekanizması.....	42
2.8.3.3.1. OH· radikal reaksiyonları.....	44
2.8.3.3.2. OH· radikal reaksiyon türleri.....	44
2.8.3.3.3. OH· radikal reaksiyonları için hız kanunu	45
2.9. Darbeli Yüksek Gerilimli Elektrik Deşarjı Teknolojisi İle Yapılan Çalışmalar ..	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	61
3.1. Materyal	61
3.1.1. Darbeli yüksek gerilimli elektrik deşarj (DYGED) reaktörü.....	61
3.1.2. Yüksek gerilim deşarj düzeneğinin oluşturulması	62
3.1.3. Çalışmada kullanılan boyar maddeler	63
3.1.4. Analitik metotlar	64
3.1.4.1. pH, sıcaklık ve iletkenlik ölçümü.....	64
3.1.4.2. TOK (toplam organik karbon)	65
3.1.4.3. Renk giderimi.....	65
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	67
4.1. Metil Oranj ve Remazol Oranj İçin Dalga Boylarının Tespiti.....	67
4.2. Metil Oranj ve Remazol Oranj İçin Kalibrasyon Eğrileri.....	68
4.3. Metil Oranj ve Remazol Oranj Boyar Maddelerinin Hazırlanması	70
4.4. DYGED ile Metil Oranj Giderimi.....	70
4.4.1. Optimum pH değerinin belirlenmesi.....	70
4.4.2. Optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi	72
4.4.3. Optimum iletkenlik değerinin belirlenmesi	73
4.4.4. Optimum akış hızı değerinin belirlenmesi	75
4.4.5. Voltajın metil oranj giderim verimine etkisi.....	76
4.4.6. Farklı metil oranj konsantrasyonlarında DYGED ile arıtım verimleri	76
4.5. DYGED ile Remazol Oranj Giderimi	80
4.5.1. Optimum pH değerinin belirlenmesi.....	80
4.5.2. Voltajın remazol oranj giderim verimine etkisi	81
4.5.3. Farklı remazol oranj konsantrasyonlarında DYGED ile arıtım verimleri....	82
4.5.4. Sisteme eklenen hidrojen peroksitin remazol oranj giderim verimi üzerine etkisi	83
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	113

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK GERİLİMLİ ELEKTRİK DEŞARJ KULLANILARAK ORGANİK BOYALARIN GİDERİMİ

Damla YAŞLIOĞLU

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU

Su ve atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı son zamanlarda oldukça önem kazanmıştır.

Darbeli yüksek gerilimli elektrik deşarjı (DYGED) kullanılarak bazı toksik ve biyolojik olarak parçalanması zor bileşiklerin arıtımı çok yeni bir ileri arıtım teknolojisidir. Oksidasyon prosesinin temel mekanizması, DYGED suya uygulandığı zaman UV radyasyonu, bölgesel yüksek sıcaklık, yoğun şok dalgalar gibi fiziksel prosesleri ve OH, H₂O, O₂, HO₂, H₂O₂, O₃ gibi kimyasal aktif türler oluşturan kimyasal prosesleri meydana getirmesidir. Oluşan bu fiziksel ve kimyasal prosesler toksik ve biyolojik olarak parçalanması zor olan organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürmektedir.

Bu çalışmanın ana amacı; DYGED teknolojisi ile toksik ve kalıcı özellikteki metil oranj ve remazol oranj organik boyar maddelerinin arıtımını gerçekleştirmektir.

Bu çalışmada, farklı koşullar altında boyaların giderimi için 180 cm³ hacimdeki reaktörden peristaltik pompa aracılığıyla geçirilen çözeltiye elektrik deşarj edilmiştir. pH, sıcaklık, iletkenlik, boyar madde konsantrasyonu, debi, voltaj, hidrojen peroksit (H₂O₂) derişimi gibi parametrelerin arıtmada etkisi gözlemlenmiştir.

Her iki boyar maddenin maksimum giderim veriminin sağlanması için, her bir parametrenin optimum değeri belirlenmiştir.

Metil oranj (MO) boyar maddesi için pH 4, sıcaklık 25°C, iletkenlik 120 µS/cm, debi 57 mL/dk, voltaj 24 kV, metil oranj konsantrasyonu 20 ppm işletim koşullarında yapılan deneyde 466 nm dalga boyunda okunan absorbans değerleri sonucu en yüksek verim % 89,93 bulunmuştur.

Remazol oranj (RO) boyar maddesi için pH 3, sıcaklık 25°C, debi 57 mL/dk, voltaj 18 kV, remazol oranj konsantrasyonu 20 ppm koşullarında yapılan deneyde 476 nm dalga boyunda okunan absorbans değerleri sonucu en yüksek verim % 65,07 elde edilmiştir.

Aynı işletim koşulları altında 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlardaki RO çözeltilerine 6 mL H_2O_2 ilave edilmesiyle en yüksek verim 50 ppm konsantrasyonunda % 98,79, 11 mL H_2O_2 ilave edilmesiyle en yüksek verim 100 ppm konsantrasyonunda % 99,32 bulunmuştur.

Yüksek gerilimli elektrik deşarjı verilmeden, sadece H_2O_2 'in etkisini gözlemlemek için 20, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarda hazırlanan; sıcaklık ve pH'ı sabit tutulan boya çözeltilerine 40 g/L stok H_2O_2 çözeltisinden 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H_2O_2 ilave edilmiştir. 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltiler için kayda değer bir verim elde edilmemişken; 20 ppm için 120. dakikada 6 mL H_2O_2 ilavesiyle % 15,96, 11 mL H_2O_2 ilavesiyle % 34,13 verim elde edilmiştir. H_2O_2 'in özellikle yüksek konsantrasyonlarda tek başına verimi etkilemediği fakat yüksek gerilimli elektrik deşarjı ile birlikte kullanıldığında verimi önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek gerilimli elektrik deşarjı; metil oranj; remazol oranj

2013, 113 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

ORGANIC DYES REMOVAL USING HIGH VOLTAGE ELECTRICAL DISCHARGE

Damla YAŞLIOĞLU

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU

The use of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment has gained importance in recent times.

Using pulsed high-voltage electrical discharge for treatment of some compounds which are toxic and difficult to breakdown biologically, is a very new advanced treatment technology. The basic mechanism of the oxidation process, when pulsed high-voltage electrical discharge is applied to water, occur physical processes such as UV radiation, regional high temperature, intense shock waves and chemical processes which forming chemically active species such as OH, H₂O, O₂, HO₂, H₂O₂, O₃. Formed this physical and chemical processes are converting toxic and difficult to breakdown biologically organic substances to harmless end products.

The main purpose of this study is treatment of organic dyes which are toxic and persistent properties of methyl orange and remazol orange with pulsed high-voltage electrical discharge technology.

In this study, for the removal of dyes under different conditions, electrical was discharged through solution was passed from reactor volume of 180 cm³ by peristaltic pump. Effects of parameters for treatment such as pH, temperature, conductivity, dye concentration, flow rate, voltage, concentration of hydrogen peroxide (H₂O₂) were observed.

Optimum value of each parameter was determined for provided the maximum removal efficiencies of both dyes.

For methyl orange dye agent, in the experiment under conditions of pH 4, 25°C temperature, 120 µS/cm conductivity, 57 mL/min flow rate, 24 kV voltage, methyl orange concentration of 20 ppm, as a result of absorbance values read at a wavelength of 466 nm, the highest yield was found 89.93 %.

For remazol orange dye agent, in the experiment under conditions of pH 3, 25 °C temperature, 57 mL/min flow rate, 18 kV voltage, remazol orange concentration of 20 ppm as a result of absorbance values read at a wavelength of 476 nm, the highest yield was obtained 65,07 %.

Under the same conditions, with the addition of 6 mL of H₂O₂ to RO solution of 20 ppm, 50 ppm and 100 ppm, the highest yield at a concentration of 50 ppm 98,79 %, at a concentration of 100 ppm with the addition of 11 mL of H₂O₂ 99,32 % was found.

Without high voltage electric discharge, only to observe the effect of H₂O₂, 6 mL (0,96 g/L) and 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ from 40 g/L H₂O₂ stock solution was added to dye solutions which prepared of 20, 50 and 100 ppm concentration and fixed temperature and pH. While a significant yield was not obtained for solutions of 50 and 100 ppm concentration; with added 6 mL H₂O₂ for 20 ppm at 120 minutes the yield 15,96 %, with added 11 mL H₂O₂ the yield 34,13 % was obtained. H₂O₂ didn't affect the yield alone especially at high concentrations but when used in conjunction with high voltage electric discharge, it was determined that increased the yield significantly.

Key Words: High voltage electric discharge; methyl orange; remazol orange

2013, 113 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında ve yönlendirilmesinde, desteğini, bilgisini, sabrını esirgemeyen Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Değerli hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. Özlem SELÇUK KUŞÇU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek gerilim reaktörünün dizaynı ve reaktörle ilgili aksaklıkların çözümünde bana yardımcı olan Doç.Dr. Selçuk ÇÖMLEKÇİ hocama teşekkür ederim.

2493-YL-10 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimi hazırladığım süre boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

Damla YAŞLIOĞLU
ISPARTA, 2013

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar	7
Şekil 2.2. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromojen ve oksokrom gruplar	7
Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum	20
Şekil 2.4. Suda darbeli elektrik deşarjı	39
Şekil 2.5. Düzlem elektrot sistemi ile sudaki darbeli ışık hüzmesi korona deşarjından emisyon spektrumu. Çözelti iletkenliği $5 \mu\text{S m}^{-1}$, $U= 21 \text{ kV}$, NaH_2PO_4 çözeltisi	41
Şekil 3.1. Çalışma sisteminin şematik diyagramı	62
Şekil 3.2. Darbeli yüksek gerilim akım şeması	63
Şekil 3.3. Metil oranj (MO)'ın yapısı	64
Şekil 3.4. Remazol oranj (RO)'ın yapısı	64
Şekil 3.5. Toplam organik karbon ölçümü	65
Şekil 4.1. 50 ppm konsantrasyonunda metil oranj çözeltisinin dalga boyu-absorbans grafiği	67
Şekil 4.2. 10 ppm konsantrasyonunda remazol oranj çözeltisinin dalga boyu- absorbans grafiği	68
Şekil 4.3. Metil oranj konsantrasyon-absorbans eğrisi	69
Şekil 4.4. Remazol oranj konsantrasyon-absorbans eğrisi	70
Şekil 4.5. Farklı pH değerlerinde metil oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri (sıcaklık= 25°C , akış hızı= 57 mL/dk , iletkenlik= $86 \mu\text{S/cm}$, voltaj= 18 kV , MO konsantrasyonu= 10 ppm , $t= 90 \text{ dk}$)	71
Şekil 4.6. Farklı sıcaklık değerlerinde metil oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri ($\text{pH}= 4$, akış hızı= 57 mL/dk , iletkenlik= $40 \mu\text{S/cm}$, voltaj= 18 kV , MO konsantrasyonu= 20 ppm , $t= 90 \text{ dk}$)	72
Şekil 4.7. Farklı çözelti giriş iletkenliklerinde metil oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri ($\text{pH}=4$, sıcaklık= 25°C , akış hızı= 57 mL/dk , voltaj= 18 kV , MO konsantrasyonu= 20 ppm , $t= 90 \text{ dk}$)	74
Şekil 4.8. Farklı akış hızları için metil oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri ($\text{pH}= 4$, sıcaklık= 25°C , iletkenlik= $120 \mu\text{S/cm}$, voltaj= 18 kV , MO konsantrasyonu= 20 ppm , $t= 90 \text{ dk}$)	75
Şekil 4.9. 6 kV , 12 kV , 18 kV , 24 kV ve 30 kV voltaj uygulanarak 50 ppm konsantrasyondaki metil oranj çözeltisinin renk giderim verimleri ($\text{pH}=4$, sıcaklık= 25°C , akış hızı= 57 mL/dk , iletkenlik $120 \mu\text{S/cm}$, MO konsantrasyonu= 50 ppm , $t= 90 \text{ dk}$)	76
Şekil 4.10. 18 kV ve 24 kV voltaj uygulanması durumunda 20 ppm konsantrasyonda metil oranj çözeltisinin verimlerinin karşılaştırılması ($\text{pH}=4$, sıcaklık= 25°C , akış hızı= 57 mL/dk , iletkenlik $120 \mu\text{S/cm}$, MO konsantrasyonu= 20 ppm , $t= 90 \text{ dk}$)	77
Şekil 4.11. 24 kV ve 30 kV voltaj uygulanması durumunda 50 ppm konsantrasyonda metil oranj çözeltisinin verimlerinin karşılaştırılması ($\text{pH}=4$, sıcaklık= 25°C , akış hızı= 57 mL/dk , iletkenlik $120 \mu\text{S/cm}$, MO konsantrasyonu= 50 ppm)	78
Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda metil oranj çözeltilerine 24 kV voltaj uygulanması durumunda renk giderim verimlerinin karşılaştırılması	

(pH=4, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, iletkenlik 120 µS/cm, voltaj= 24 kV).....	79
Şekil 4.13. Farklı pH değerlerinde remazol oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri (sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj= 18 kV, RO konsantrasyonu= 20 ppm, t= 30 dk).....	81
Şekil 4.14. 6 kV, 12 kV, 18 kV ve 24 kV voltaj uygulanarak 20 ppm konsantrasyondaki remazol oranj çözeltisinin renk giderim verimleri (pH=3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, RO konsantrasyonu= 20 ppm, t= 30 dk).....	82
Şekil 4.15. Farklı konsantrasyonlarındaki remazol oranj çözeltilerine 18 kV voltaj uygulanması durumunda renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk).....	83
Şekil 4.16. 6 mL (0,96 g/L) H ₂ O ₂ ilave edilen 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25 °C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk).....	84
Şekil 4.17. 11 mL (1,76 g/L) H ₂ O ₂ ilave edilen 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk).....	85
Şekil 4.18. 20 ppm, 20 ppm + 6 mL (0,96 g/L) H ₂ O ₂ , 20 ppm + 11 mL (1,76 g/L) H ₂ O ₂ remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk).....	86
Şekil 4.19. 50 ppm, 50 ppm + 6 mL (0,96 g/L) H ₂ O ₂ , 50 ppm + 11 mL (1,76 g/L) H ₂ O ₂ remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk).....	87
Şekil 4.20. 100 ppm, 100 ppm + 6 mL (0,96 g/L) H ₂ O ₂ , 100 ppm + 11 mL (1,76 g/L) H ₂ O ₂ remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk).....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Bazı kimyasal reaktanların oksidasyon potansiyeli	2
Çizelge 1.2. İleri oksidasyon prosesleri	3
Çizelge 2.1. Endüstriyel atık sıvılarından boya gideriminde mevcut metodların avantajları ve dezavantajları.....	16
Çizelge 4. 1. Metil oranj çözeltilerinin toplam organik karbon ölçüm sonuçları	80
Çizelge 4. 2. Remazol oranj çözeltilerinin toplam organik karbon ölçüm sonuçları.	89
Çizelge 4. 3. 6 mL ve 11 mL H ₂ O ₂ ilave edilen 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm konsantrasyonlarında remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, t= 120 dk)	89
Çizelge 5. 1. MO renk giderimi için yapılan diğer araştırmalarla kendi çalışmamızın karşılaştırılması	92
Çizelge 5. 2. RO renk giderimi için yapılan diğer araştırmalarla kendi çalışmamızın karşılaştırılması	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
AC	Aktif karbon
AC	Alternatif akım
ACF	Aktif karbon fiber
Al	Alüminyum
AOPs	İleri oksidasyon prosesleri
C	Konsantrasyon
C	Karbon
C ₁₄ H ₁₄ N ₃ SO ₃ Na	Metil oranj
C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃	Remazol oranj
CAW	Su yüzeyinde korona deşarjı
>C=C<	Etilen
Cd	Kadmiyum
cm	Santimetre
Co	Kobalt
>C=NH	Karbamino
>C=O	Karbonil
-COO ⁻	Kısmen karboksilik asit
-COOH	Karboksilik asit
CP	Klorofenol
Cr	Krom
>C=S	Tiyokarbonil
Cu	Bakır
DBD	Dielektrik bariyer deşarjı
DC	Doğru akım
dk	Dakika
DYGED	Darbeli yüksek gerilimli elektrik deşarjı
e	Elektron
e _{aq} ⁻	Sulu elektron
E _{bg}	Bant boşluk enerjisi, V
e _{cb} ⁻	İletim bandı elektronları
eV	Elektron volt
Fe	Demir
Fe ²⁺	Ferröz İyon
Fe ³⁺	Ferrik İyon
GAC	Granül aktif karbon
H	Hidrojen
-HN ₂	Amino
HNO ₂	Nitröz asit
HNO ₃	Nitrik asit
H ₂ O	Su
HO ₂	Hidroperoksil
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₃ O ⁺	Hidronyum
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
h _{vb} ⁺	Valans bandı boşlukları
Hz	Hertz
J	Joule

k	Reaksiyon hız sabiti
K	Kelvin
KCl	Potasyum Klorür
keV	Kiloelektron volt
kHz	Kilohertz
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
kV	Kilovolt
L	Litre
M	Substrat molekülü
mA	Miliamper
MeV	Megaelektron volt
mg	Miligram
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
mm	Milimetre
Mn ²⁺	Manganez
MO	Metil oranj
mol	Maddenin gram olarak molekül veya atom ağırlığı
MPa	Megapaskal
N ₂	Azot
NaOH	Sodyum hidroksit
-NHR	Substitue amino
Ni	Nikel
nm	Nanometre
-N=N-	Azo
-N=O	Nitrozo
NO	Nitrik oksit
NO ₂	Nitrit
-NO ₂	Nitro
-NR ₂	Substitue amino
ns	Nanosaniye
O(¹ D)	Uyarılmış oksijen
O ₂	Oksijen
O ₂ ⁻	Elektron süperoksit radikal anyonu
O ₃	Ozon
-O-C ₆ H ₆	Fenolik
-OCH ₃	Metoksi
-OH	Hidroksil
PDP	Darbeleri non-termal plazma deşarjı
PEF	Darbeleri elektrik alan
pH	Sıvının hidrojen potansiyeli
PHVDCIE	Suda darbeleri yüksek voltaj deşarj bağlantılı iç elektroliz
ppm=mg/L	Milyonda bir (mikro)
PRF	Darbe tekrarlama frekansı
Pt	Platin
R	Direnç, Ω
R	Radikal
RO	Remazol oranj
ROO [•]	Reaktif organoperoksil radikalleri
S	Siemens

Se	Selenyum
-SH	Tiyoalkol
Sn	Kalay
SnO ₂	Stanik Oksit
-SO ₃ ⁻	Sülfonik asit
-SO ₃ H	Sülfonik asit
t	Süre
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
TOK/TOC	Toplam organik karbon
Torr= mmHg	Basınç birimi
UV	Ultraviyole (morötesi ışın)
UV-A	Dalga boyu 315-400nm arasında olan UV radyasyonu
UV-B	Dalga boyu 280-315nm arasında olan UV radyasyonu
UV-C	Dalga boyu 280 nm'den az olan UV radyasyonu
UV-VIS	Fotosentez ve biyolojik yaşamın gerçekleştiği bölge
V	Oksidasyon potansiyeli
VOC	Uçucu organik bileşik
VUV	Dalga boyu 100-200nm arasında olan vakum UV radyasyonu
ZnO	Çinko oksit
ZnS	Çinko sülfür
μ	İyon hareketi, m ² /V.s
α	Alfa ışını
β	Beta ışını
γ	Gama ışını

1. GİRİŞ

Ulusal ve uluslararası düzenlemeler, farklı proses tesislerinden atıksuya boşaltılan çevreye zararlı veya toksik önemli kirletici maddelerin miktarı ve çevre kalitesi konusunda ciddi yaptırımlar getirmiştir. Bu nedenle kirleticiler için arıtmada yeni teknikler geliştirmek ve atıksu çıkışının kontrolünü sağlamak yasal ve ekolojik açıdan gerekli olmuştur. Su ve atıksu arıtımı için kullanılan geleneksel metodlar genel olarak biyolojik, kimyasal ve fiziksel metodlar olarak kategorize edilebilmektedir (Lukeš, 2001). Kullanılan en yaygın teknik biyolojik metoda dayanmaktadır. Biyolojik arıtma proseslerinin başlıca faydalarından biri düşük maliyettir. Bazı endüstriyel atıklar evsel atıksu arıtımında yaygın olarak ve etkin biçimde kullanılmaktadır. Ancak, biyoteknolojideki avantajlarına rağmen biyolojik sistemlerin birçok toksik bileşik içeren çoğu kirletici sınıfını etkili biçimde gidermesi mümkün değildir. Ayrıca bu prosesler düşük hızda biyolojik reaksiyonlar yüzünden çok büyük boyutta olma eğilimindedirler (Pols and Harmsen, 1994; Henze et al., 1997; Lukeš, 2001).

Fiziksel arıtma teknikleri ise genel olarak sadece atığı sudan ya bir destek sistemi vasıtasıyla ya da onları kirleticilerin kimyasal dönüşümlerini içermeyen başka faza taşıyarak ayırmaktadır (Pols and Harmsen, 1994; Lukeš, 2001).

Kimyasal oksidasyon prosesleri içmesuyu, atıksu ve organik bileşiklerle kirlenmiş yeraltısularının arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Organik kirleticileri içeren sulu çözeltilerin doğrudan oksidasyonu kimyasal reaktanlar tarafından yüksek potansiyel oksitleyici ile suda biyolojik olarak bozunamayan maddelerin yok edilmesini sağlamaktadır. En yaygın kullanılan oksidanlar; klor, klordioksit, kloraminler, ozon ve potasyum permanganattır. Fakat, bu kimyasalların kullanımı atıkların arıtımında zararlı olduğu için sınırlandırılmıştır. Çünkü bu tür reaktifler genellikle pahalıdır ve oksitleyici maddelerin atık çözeltisine büyük miktarlarda eklenmesi oksitleyici maddelerin üretimini azaltmayı içeren yeni bir atık arıtma problemi ile sonuçlanabilmektedir. Örneğin, olası sağlık etkilerine sebep olabilen halojenli organik yan ürünler klor ve ozon (bromür iyonu varlığında) kullanıldığında oluşturulabilir (Carey, 1992; Anonymous, 1999; Lukeš, 2001). Çizelge 1.1.'de

hidroksil radikali, atomik oksijen, ozon, hidrojen peroksit, permanganat, klordioksit ve klorun volt cinsinden oksidasyon potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 1. 1. Bazı kimyasal reaktanların oksidasyon potansiyeli (Carey, 1992)

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (V)
Hidroksil radikali	2.80
Atomik oksijen	2.42
Ozon	2.07
Hidrojen peroksit	1.77
Permanganat	1.67
Klordioksit	1.50
Klor	1.36

Bu yüzden büyük bir ilgi yüksek reaktif türlerin özellikle hidroksil radikallerin üretimine dayanan ileri oksidasyon proseslerinde odaklanmıştır. Çünkü hidroksil radikali çok kuvvetli, organikleri tamamen karbondioksit ve suya oksidize eden oksidasyon potansiyeline sahip seçici olmayan oksidandır (Carey, 1992; Lukeš, 2001).

Hidroksil radikalleri organik ve inorganik kimyasal maddelerle seçici olmaksızın reaksiyona girdiği için sentetik ve doğal bileşikler için kuvvetli oksidanlardır (Zepp et al., 1987; Sedlak and Andren, 1991). Hidroksil radikallerinin oksidasyon reaksiyonları için hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Genelde bu prosesler “ileri oksidasyon prosesleri” ya da $OH\cdot$ oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığında “UV/ oksidasyon teknolojileri” olarak bilinmektedir (Topudurti et al., 1993).

İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına bağlıdır.

İleri oksidasyon proseslerinin başlıca avantajları kirleticilerin yüksek hızda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur (Akbal ve Balkaya, 2002).

Buxton vd. (1988) ve Legrini vd. (1993), hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmaksızın oksidasyon reaksiyonuna girerek uygun

reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını sağlamaktadırlar (Çokay ve Şengül, 2006).

Fakat serbest radikallerin seçici olamaması nedeniyle hedef kirleticiler dışında su ortamında bulunan diğer bileşikler ile reaksiyona girmeleri oksidasyon verimini düşürmektedir(Glaze, 1990; Kitiş, 2009).

Diğer dezavantajları ise reaktif maddelerin kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi, yüksek işletme maliyeti ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Kochany and Bolton, 1992; Akbal ve Balkaya, 2002).

Su ve atıksu arıtımında kullanılan ileri oksidasyon prosesleri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit ve çinko oksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır. Çizelge 1.2.'de ileri oksidasyon prosesleri özetlenmiştir.

Çizelge 1. 2. İleri oksidasyon prosesleri (Zollinger, 1991; Ekizoğlu, 2008)

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2 / Fe^{2+}	Fenton
H_2O_2 / Fe^{3+}	Fenton-benzeri
$H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+}) / UV$	Foto yardımcı fenton
H_2O_2 / Fe^{3+} -oksalat	
$Mn^{2+} / Oksalik Asit / Ozon$	
$TiO_2 / hv / O_2$	Fotokataliz
O_3 / H_2O_2	
O_3 / UV	
H_2O_2 / UV	

İleri oksidasyon prosesleri arasında darbeli yüksek voltaj ile üretilen elektrik deşarjları atıksudaki organik kirleticilerin bozunması için kullanılan son zamanlarda geliştirilmiş yeni bir metoddur (Sharma et al., 1993; Sato et al., 1997), çünkü sadece hidroksil radikal üretmemekte aynı zamanda atomik oksijen (yüksek oksidasyon potansiyeline sahip) de üretmektedir (Sun et al., 1997; Sun et al., 1999).

Suya elektrik deşarjı ile yapılan oksidasyon prosesinin temel mekanizması, güçlü bir elektrik alan ve plazmanın oluştuğu yerde moleküllerin yüksek enerjili elektronlarla çarpışması sonucu serbest radikalleri, ultraviyole ışığını, ozonu ve düşük enerjili elektronları üretmektedir. (Mededovic, 2007).

Darbeli yüksek gerilim ile suda oluşturulan elektrik deşarjları aynı zamanda fenoller (Sharma et al., 1993; Hoeben et al., 1999), poliklorlu bifenil (Sahni et al., 2005), organik boyalar (Goheen et al.,1994), pentaklorofenol (Sharma et al., 2000) ve anilin (Tezuka and Iwasaki, 2001) gibi çeşitli kimyasalları bozundurmaktadır (Mededovic, 2007).

Suya darbeli deşarj; ışık hüzmesi, kıvılcım ve kıvılcım-ışık hüzmesi karma mod gibi çeşitli türlerde olmaktadır (Sugiarto et al., 2002).

1.1. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı; darbeli yüksek gerilimli elektrik deşarj teknolojisi kullanılarak toksik ve kalıcı özellikteki metil oranj ve remazol oranj gibi boyar maddelerin arıtımını gerçekleştirmek ve arıtımda etki eden parametreleri ve boyar maddeler için parametrelerin optimum değerlerini belirlemektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Boyar Maddelerin Tarihçesi

İnsan çevresinden faydalanmak ve cisimlere ve kendisine güzel görünüm kazandırmak için doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmiştir. Fransa ve İspanya’da milattan yüzlerce yıl öncesine ait mağara duvarlarındaki resimler ve eşyalar, boya ve boyarmaddenin eski çağlarda da var olduğunun ispatıdır (Çanakçı, 2010).

İndigo bilinen en eski boyadır ve eski Mısırlılar tarafından mumya elbiselerinin boyanmasında kullanılmıştır. Fenike moru ise Romalılar tarafından imparatorların togalarının boyanmasında kullanılmıştır (Van der Zee, 2002; Karataş, 2008). İngiliz Kimyacı Perkin 1856 yılında kinin sentezlemek için uğraşırken anilin mor veya leylak rengi olarak bilinen boya özelliklerine sahip mavimsi madde elde etmiştir ve buluşuna patent aldıktan sonra üretim hattı kurarak sentetik boya üretimine başlamıştır. Benzenin moleküler yapısı Kekula tarafından keşfedilmiştir (Welham, 2000; Karataş, 2008).

1856 yılında sentetik boyarmaddelerin keşfedilmesiyle doğal boyarmaddelerin kullanımı oldukça azalmıştır (Cristea and Vilarem, 2006; Devecioğlu ve Karadağ, 2011). Doğal boyarmaddelerin çevre kirliliğine yol açmaması, sentetik boyarmaddelere oranla daha az toksik ve alerjenik olması sebebiyle son on yılda doğal boyarmaddeler; gıda, farmasötik, kozmetik ve tekstil boyama endüstrisi alanında ivme kazanmıştır (Cristea and Vilarem, 2006; Devecioğlu ve Karadağ, 2011).

2.2. Boya ve Boyarmadde

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesi ile ifade edilebilmektedir ve cisimlerin yüzeyini ya dış etkilerden korumak ya da güzel bir görünüm elde edilmesi için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere de boya denmektedir. (Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

Boyanan cismin yüzeyi kalın bir tabaka ile kaplanmaktadır ve aslında bu işlem boyama değil bir örtme işlemidir. Boyalar uygulandıkları yüzeyde görünüm dışında hiçbir değişikliğe sebep olmamaktadırlar (Çanakçı, 2010).

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hale getirmek için uygulanan maddelere boyarmadde denir. Fakat her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde olmamaktadır. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez çünkü bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir ve boyarmadde ile boyanan cisimlerin yüzeyi yapı bakımından değişir. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmektedir bu yüzden boyanan yüzey kazıma, silme ve yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu almamaktadır (Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

Dolayısıyla boya ve boyarmadde aynı kavram değildirler. Aralarındaki tek benzerlik ikisinin de renklendirici maddeler olmasıdır (Çanakçı, 2010).

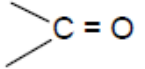
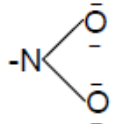
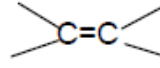
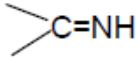
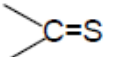
2.3. Renk Teorileri

Renk, subjektif bir kavramdır ve ışık enerjisini kapsayan fiziksel bir optik görüntüye insan gözünün yanıtı olarak tanımlanabilir (Çanakçı, 2010).

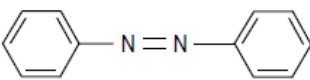
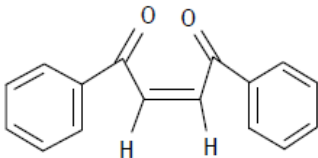
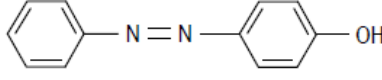
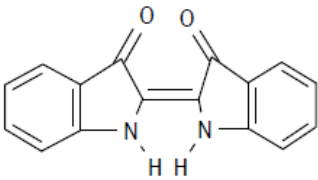
1868 yılında organik bileşiklerin renkli olmasının doymamış karakterde olmaları ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Renkli organik bileşiklere hidrojen katılmasıyla renk kaybolmuştur ve aynı bileşiklerden hidrojen çıkarılmasıyla renk tekrar ortaya çıkmıştır. Rengin moleküldeki doymamışlıktan ileri geldiği tezi renkliliğin temel şartları arasında sayılmaktadır (Doğan, 2001; Nalbant, 2006).

1876'da kromofor gruplar teorisini ortaya çıkmıştır. Bu teoride, molekülde doymamış karakterde nitrozo ($-N=O$), nitro($-NO_2$), karbonil ($>C=O$), azo($-N=N-$) gibi gruplar ile zayıf asidik veya zayıf bazik karakterde hidroksil ($-OH$), amino($-HN_2$) gibi grupların bulunması ve bunların karşılıklı etkileşiminden ileri geldiği öne sürülmüştür. Doymamış karakterdeki gruplara, renk verici anlamına gelen “kromofor” zayıf asidik veya zayıf bazik karakterdeki gruplara ise renk artırıcı

anlamına gelen “oksokrom”, bu grupları taşıyan bileşiklere de “kromojen” adını verilmiştir (Doğan, 2001; Nalbant, 2006). Rengin koyulaştırılmasını sağlayan gruplara “batokrom”, rengi yükseltici gruplara da “hipsokrom” adı verilmektedir. Kromofor, oksokrom ve kromojen gruplar Şekil 2.1 ve 2.2’de gösterilmektedir.

Kromofor Gruplar	Oksokrom Gruplar
$\bar{N} = \bar{N}-$ Azo  Karbonil  Nitro  Etilen  Karbamino  Tiyokarbonil $-N=O$ Nitrozo	$-HN_2$ Amino $\left. \begin{array}{l} -NHR \\ -NR_2 \end{array} \right\}$ Substitue amino $-OH$ Hidroksil $-SH$ Tiyoalkol $-OCH_3$ Metoksi $-SO_3H$ Sulfonik asid $-O-C_6H_5$ Fenolik

Şekil 2. 1. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromofor ve oksokrom gruplar (Nalbant, 2006)

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 Azobenzen  Dibenzoyl-etilen	$-OH$ $\left. \begin{array}{l} -H \\ -N- \end{array} \right\}$	 <i>p</i> -hidroksi-azobenzen  Indigo

Şekil 2. 2. Boyarmaddelerdeki çeşitli kromojen ve oksokrom gruplar (Nalbant, 2006)

2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler; çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri ve kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınarak sınıflandırılabilir (Nalbant, 2006).

2.4.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

2.4.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır ve suda çözünebilen boyarmaddeler iyonik yapılarına göre üçe ayrılır (Nalbant, 2006):

Anyonik suda çözünen boyarmaddeler: Bu boyar maddeler, en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$).

Katyonik suda çözünen boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan bazik bir grup (örneğin $-\text{NH}_2$), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır.

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler: Moleküllerinde hem asidik, hem de bazik gruplar bulundurdıklarından bir iç tuz oluştururlar (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

2.4.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstil ve diğer alanlarda kullanılan boyarmaddeler suda çözünmeyen boyarmaddelerdir (Demirci, 2006).

Substratta çözünen boyarmaddeler: Sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruba girmektedir.

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler: Her çeşit organik çözücüde çözünmektedirler. Bu boyar maddelere solvent boyarmaddeleri de denilmektedir. Yüzeye sprey veya lak halinde uygulanabilirler.

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler: İlk etapta indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanırlar ve elyaf içinde tekrar yükseltgenerek suda çözünmez hale gelmektedirler.

Polikondensasyon boyarmaddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbirleri veya başka moleküllerle büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler: İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir.

Pigmentler: Elyafa ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

2.4.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakarlar. Boyarmaddeleri bu yöntemlere göre aşağıdaki şekilde sınıflandırır (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

2.4.2.1. Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Baz halinde gıda maddelerinin, mumların ve ayakkabı cilalarının renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar (Kütükcüoğlu, 2011).

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar ve anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Boyarmaddenin katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturmaktadır. Fakat bu boyama işlemi artık önemini yitirmiştir (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

2.4.2.2. Asidik (anyonik) boyarmaddeler

Asidik boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-\text{SO}^3\text{H}$ sülfonik asit grubu veya $-\text{COOH}$ karboksilik asit grubu içermektedirler (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

Boyama işlemi asidik ($\text{pH}=2-6$) banyoda gerçekleştiği için bu ismi alan asit boyarmaddelerinin çoğu sülfonik asitlerin sodyum tuzlarıdır (Başer ve İnanıcı, 1990; Çiçek, 2007).

Anyonik boyarmaddeler grubuna girmektedirler (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006). Protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılırlar (Gökkuş, 2006; Kütükcüoğlu, 2011).

2.4.2.3. Direkt boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Bir işlem yapılmadan (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Kimyasal bağ meydana gelmeden elyafın iç misellerinde depo edilirler (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

Direkt boyarmaddeler; ucuz olmaları, boyama işlemlerinin kolay oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmamasından dolayı önemini korumaktadır (Ay, 2002; Çiçek, 2007).

2.4.2.4. Mordan boyarmaddeler

Mordan, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşımaktadır. Asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içeren birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girmektedir. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Elyaf ve boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), elyafa yerleştirildikten sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girer. Boyarmadde bu şekilde elyaf üzerinde tutunur (Nalbant, 2006).

Mordan olarak genel itibariyle krom, bazen de Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılmaktadır (Ekizoğlu, 2008).

2.4.2.5. Reaktif boyarmaddeler

1953'te yün için uygulanacak bir boyarmadde araştırılırken bulunmuştur (Çiçek, 2007). Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilirler. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında, yün, ipek ve poliamid boyanmasında kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ oluşturmaları sebebiyle elyaf üzerine tutunurlar. Bütün reaktif boyarmaddeler, kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermektedirler (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

Boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini ve hızını belirleyen reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. En fazla mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin elde edilmesinde kullanılırlar (Çiçek, 2007).

2.4.2.6. Küpe boyarmaddeleri

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içerirler. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan ve çökmeyen dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda genellikle kullanılırlar (Ekizoğlu, 2008).

Karbonil grubu içermektedirler. İndirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve suda çözünür halde iken elyafa çektirilirler (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

2.4.2.7. İnkişaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen boyarmaddelerdir. Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıfta girmektedir (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

2.4.2.8. Metal-kompleks boyarmaddeler

Bazı azo maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturduğu boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır ve metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılmaktadır (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

Boyarmadde molekülüne metal katyonunun eklenmesi; molekülün büyümesine, suda çözünürlüğünün azalmasına, dolayısıyla yıkama ve ışık haslıklarının yükselmesine sebep olmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990; Çiçek, 2007).

Krom kompleksleri; yün, poliamid; bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılmaktadır (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

2.4.2.9. Dispersiyon boyarmaddeleri

Amino ve hidroksil grupları içermektedirler (Bozdoğan, 1984; Mercimek, 2007).

Suda eser miktarda çözündükleri için sudaki dispersiyonları halinde uygulanmaktadırlar. Boyama işlemi sırasında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilirler (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006). Poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar (Başer ve İnanıcı, 1990; Mercimek, 2007).

2.4.2.10. Pigment boyarmaddeleri

Elyaf, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilmektedir. Fakat daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin, elyaf affinitesi olmadığı için kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Sentetik reçinelerle elyaf üzerine bağlanabilirler (Doğan, 2001; Çelikpaça, 2003; Nalbant, 2006).

2.4.3. Kimyasal yapıya göre sınıflandırma

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre nitroboyalar, azo boyarmaddeleri, nitrozoboyalar, arilmetanboyalar, kinakridonlar, kinonimin boyalar, antrakinin boyaları, polisiklik küb boyaları, indigo boyaları, kükürtlü boyalar, polimetin

boyaları ve azometin boyaları olarak sınıflandırılabilirler (Doğan, 2001; Nalbant, 2006).

Kimyasal yapıya göre sınıflandırma yapılırken; molekülün temel yapısı esas alındığı gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilmektedir (Özcan, 1978; Ekizoğlu, 2008).

2.5. Boyar Maddelerin Çevresel ve Toksik Etkisi

Boyalar yalnız estetik problemlere sebep olmamakta aynı zamanda biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona direnç göstermektedirler (Kaykıoğlu ve Debik, 2006).

Boyaların alıcı sulara 10-50 mg/L gibi çok düşük konsantrasyonda verilmesi bile yüksek oranda su saydamlığını ve gaz çözünürlüğünü etkilemektedir. Boyalı atıksular ışığın yansımaya sebep olup ışın suya girişini engellediği için bu ortamdaki bitkilerin fotosentez hızlarının ve dolayısıyla oksijen üretiminin düşmesine neden olmaktadır (Clarke and Anliker, 1980; Kocaer ve Alkan, 2002; Demirci, 2006; Erkut, 2008). Sonuçta çözünmüş oksijen seviyesinin azalması sebebiyle aerobik organizmalar olumsuz yönde etkilenmekte dolayısıyla anaerobik süreç başlamaktadır (Mercimek, 2007). Boyarmaddeler doğal ortama tahliye edilmeden önce mutlaka atıksudan uzaklaştırılmalıdır.

Boyarmaddeler içerdikleri metal iyonları, klorürler ve boyaların degradasyonu sonucu oluşan benzidin ve aromatik bileşikler nedeniyle suda yaşayan canlılar üzerinde toksik, genotoksik ve karsinogenik etki yapmaktadırlar (Cing ve Yeşilada, 2004; Demirci, 2006; Erkut, 2008).

Meyer (1981), trifenilmetan boyaların tatlısu balığını zehirlediğinin; Little ve Chillingworth (1974); Greene ve Baughman (1996), katyonik temel boyaların su yosunları için çok kuvvetli toksik özellikte olduğunun; Cerniglia vd. (1982), memeli hayvanlar için benzidin ve bazı türevlerinin kanserojen olduğunun tespit edildiğini belirtmiştir (Karataş, 2008).

Specht ve Platzek (1995); akut boya madde toksitelerinin insanlar üzerinde ölümcül etki yaratmamasına rağmen boya maddelerine karşı insanlarda duyarlı reaksiyonlar meydana getirdiğini, bazı yaygın boya maddelerinin insanlar üzerinde alerjik reaksiyonlara sebep olduğunu belirtmiştir (Karataş, 2008).

Brown ve DeVito (1993), bazı serbest amino grupları ile bazı azo boyalar hariç arıtılmış formdaki azo boyaların çok az kanserojen olduğunu ve azo boya giderimi yapılırken azo boyanın zincirlerinin kopması sonucu aromatik aminlerin oluştuğunu, çeşitli aromatik aminlerin de kanserojen olarak bilindiğini ve mesane kanserine yol açtığını açıklamıştır (Karataş, 2008).

Chung ve Stevens (1993), azo boyaların hem aktif çamur hem de nehir içindeki mikrobiyal oksidasyon proseslerini engellediğini bulmuşlardır. Yüksek azo boya konsantrasyonları mikroorganizmaların büyümesi ve aktivitesi üzerine engelleyici etki göstermektedir (Karataş, 2008).

2.6. Boya Giderim Teknikleri

Boyarmaddelerin atıksulardan giderilmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknik esaslı çok sayıda yöntem geliştirilmiştir.

Fiziko-kimyasal teknikler; membran filtrasyon, koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, ultrasonik parçalanma, elektroliz, ileri oksidasyon (klorlama, ozonlama, fenton oksidasyonu ve fotokatalitik oksidasyon) ve kimyasal giderimi, biyolojik teknikler; aerobik, anaerobik, kombine anaerobik/aerobik arıtım prosesleri, bakteriyel ve fungal biyosorpsiyonu kapsamaktadır (Karataş, 2008).

Tekstil endüstrisi atıksularında farklı özellikte ve kimyasal yapıda boyarmaddelerin kullanılması sebebiyle kompleks ve biyolojik giderim açısından zor atıksular ortaya çıkmaktadır (Slokar and Marechal, 1998; Malkoç, 2008).

Arıcı (2000) ve Copper (1995), klasik biyolojik arıtma sistemlerinin tekstil atıksularındaki boyarmaddelerin biyolojik bozunma açısından dirençli olduğu durumda renk gideriminde etkili olmadığını belirtmiştir (Vardar, 2006).

Willmott vd. (1998), atıksuda çözülmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyarmaddelerin mikroorganizmalar tarafından indirgenemediğini ve bakteri üzerine boyarmaddelerin bir kısmının adsorbe olarak giderildiğini açıklamıştır (Balci, 2007).

Yani biyolojik arıtmada renk giderimi biyosorpsiyonla da (aktif çamur yüzeyinde tutunma ile renk giderimi) gerçekleşmektedir (Copper, 1995; Arıcı, 2000; Vardar, 2006).

Robinson vd. (2001), akkaz, mangan peroksidaz, lignin enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül fungusların aerobik ortam tekstil boyarmaddelerini yüksek verimde biyolojik olarak bozunmaya uğrattığını belirtmiştir (Erkut, 2008).

Dönmez (2002) ve Aksu (2003), klasik yöntemlerle arıtılamayan tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için boyarmaddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme yeteneğinden yararlanma temeline dayanan biyobirikim yönteminin de uygulandığını açıklamıştır (Erkut, 2008).

Anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Birinci aşamada anaerobik sistemle fazladan ilave edilen karbonun metan ve karbondioksit dönüşmesi sonucu elektronlar açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo boyarmaddelerin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması sağlanır. Ortaya çıkan parçalanma ürünleri ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenir. Fakat arıtımın tam olarak sağlanamamasının nedeni parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkileridir (Robinson et al.,2001; Vardar, 2006; Balci, 2007; Erkut, 2008).

Fiziko-kimyasal boya giderim metotlarının birçoğu pahalıdır ve kullanım alanları sınırlıdır. Yeni atık oluşumuna sebep olmaktadır (Van der Zee and Villaverde, 2005). Çizelge 2.1.'de boya gideriminde kullanılan mevcut metotlar verilmiştir (Karataş, 2008).

Çizelge 2. 1. Endüstriyel atık sıvılarından boya gideriminde mevcut metodların avantajları ve dezavantajları (Robinson et al., 2001)

Fiziksel/Kimyasal Metot	Avantajları	Dezavantajları
Fenton Oksidasyonu	Hem çözünebilir hem de çözünmez boyaların renksizleştirilmesi için etkilidir	Çamur Üretimi
Ozonlama	Uygulanan gaz değerinde değişme olmaz	Yarılma ömrü 20 dakikadır
Fotokimyasal	Çamur üretilmez	Yan ürünler meydana gelir
NaOCl	Azo bağların bölünmesini başlatır ve hızlandırır	Aromatik aminlerin serbest bırakılması
Elektrokimyasal Parçalanma	Bozulma bileşikleri tehlikesizdir	Elektrik masrafı yüksektir
Aktif Karbon	Boyaların çoğunluğunda giderim iyidir	Çok pahalıdır
Bataklık Kömürü	Gözenekli yapısından dolayı iyi adsorbandır	Özel yüzey alanları için adsorpsiyon aktif karbondan düşüktür
Odun Kırıntısı	Asit boyalar için sorpsiyon kapasitesi iyidir	Alıkonma süresi yüksektir
Silikajel	Temel boyalar için etkilidir	Yan reaksiyonlar ticari uygulamasını engeller
Membran Filtrasyon	Bütün boya tiplerini giderir	Çamur üretimi çok yoğundur
İyon Değişimi	Rejenerasyonda adsorban kaybı yoktur	Tüm boyalarda sonuç vermez
Işınlama	Laboratuvar ölçekli oksidasyonda etkilidir	Çözünmüş O ₂ gereklidir
Elektrokinetik Koagülasyon	Ekonomik olarak uygundur	Yüksek çamur üretimi

2.7. İleri Oksidasyon Prosesleri

Teknolojideki gelişmeyle birlikte ileri üretim teknikleri daha fazla doğal kaynak tüketimini ve tehlikeli atık üretimini beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla ortaya çıkan atık son derece kararlı ve parçalanmaya dirençli olmaktadır. Atıksu karakterinin değişmesi ve küresel çevre politikalarıyla zorlanan deşarj limitleri ileri arıtma yöntemlerine olan ihtiyacı doğurmuştur (Ekizoğlu, 2008).

İleri oksidasyon prosesleri hedef bileşiği yok eden yüksek reaktif radikal ara ürünlerin üretimi için suya enerji (kimyasal, elektriksel ya da ışımsal) girişi içeren su arıtma prosesleri olarak tanımlanmıştır. Su ve atıksu arıtımı için en ileri oksidasyon prosesleri oksidasyonların başlaması için hidroksil radikallerin üretimine dayanmaktadır (Carey 1992; Anonymous, 1996; Lukeš, 2001).

İleri oksidasyon prosesleri ile arıtma işleminde hedef, organik kirleticilerin parçalanmasının yanı sıra tam mineralizasyonun sağlanması için de yeterli zamanın elde edilmesidir (Kıran, 2008). İleri oksidasyon prosesleri kullanılan katalizör tipine göre homojen ve heterojen prosesler olarak ikiye ayrılmaktadır (Ekizoğlu, 2008).

2.7.1 Ultraviyole fotoliz

Organik tabakanın (substrat) elektronik uyarım üzerine ultraviyole ışık ile organik bileşiklerin doğrudan fotooksidasyonu çoğu durumda uyarılmış durumdan (C*) moleküler oksijen topraklama durumuna (Denklem 2.2) sonra radikal iyonlarının kombinasyonu ya da radikal katyonun hidrolizi ya da karbon halojen bağı homolizi ile radikallerin oluşumu için (Denklem 2.3) oksijenle reaksiyona giren bir elektron transferi anlamına gelmektedir (Lukeš, 2001).



Su arıtımında UV radyasyonun en yaygın kullanımı inaktif patojenlere birincil dezenfektan olmasıdır (Anonymous, 1999; Lukeš, 2001). Sulu çözeltelerde organik bileşiklerin doğrudan fotooksidasyonu için ultraviyole radyasyon kullanımı çok sınırlıdır çünkü hedef organik fotodissosiasyonun ışığı absorbe etmesi için diğer absorblayıcılarla rekabette etkin olmalıdır (Legrini et al., 1993; Bolton et al., 1994; Lukeš, 2001).

UV ışını organik molekülleri parçalayabilmektedir fakat reaksiyon çok yavaş gerçekleşmektedir. UV ışınının H₂O₂ ve O₃ gibi çeşitli oksidantlarla birlikte kullanılması ile refrakter organikler parçalanabilmektedir. Fenton tepkime ortamı UV ışınlarıyla ışınladığı durumda en etkili oksidasyon yöntemi olmaktadır (İrmak, 2000; Kıran, 2008).

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü 300 nm'den daha yüksek dalga boyunda UV-VIS ışınlamasıyla büyük oranda artmaktadır. Bu proses foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır (Ekizoğlu, 2008).

Bir ışın demeti çok sayıda tanecikten meydana gelmektedir ve bu taneciklere foton, enerji paketleri veya enerji kuantumları denmektedir (Kıran, 2008).

Fotokimyasal değişim için madde üzerine ışının etkisi kırılma, yansıma, dağılma ve absorplama şeklinde olmaktadır. Kırılma, yansıma ve dağılma durumunda ışının etkisi korunmaktadır ve moleküle aktarılamamaktadır. Absorplama etkileşiminde ise ışının etkisi moleküle aktarılmaktadır. Bu olay aslında bir fotonla bir molekülün etkileşimidir (MingChun, 2004; Kıran, 2008).

Eğer bir molekül ışığı absorplayamıyorsa ya da uyarılmış hali tepkimeye giremeyecek kadar kısa ömürlü ise fotokimyasal prosese aracılık yapması için TiO_2 ve ZnO gibi foto uyarıcı olarak adlandırılan maddeler ortama ilave edilmektedir (Malliou and Malamis, 1992; Kıran, 2008).

Fotokimyasal oksidasyon teknolojilerini vakum UV fotolizi (VUV), UV/ oksidasyon prosesleri, foto-fenton prosesleri, uyarımlı fotokimyasal oksidasyon prosesleri olarak 4 gruba ayırmak mümkündür (Birgül, 2006).

Elektromagnetik spektrumun fotokimyasal aktivite bölgesi UV(VUV), UV-C, UV-B, UV-A ve VİS bölgeleri olmak üzere 5 bant aralığına bölünmüştür (Kıran, 2008).

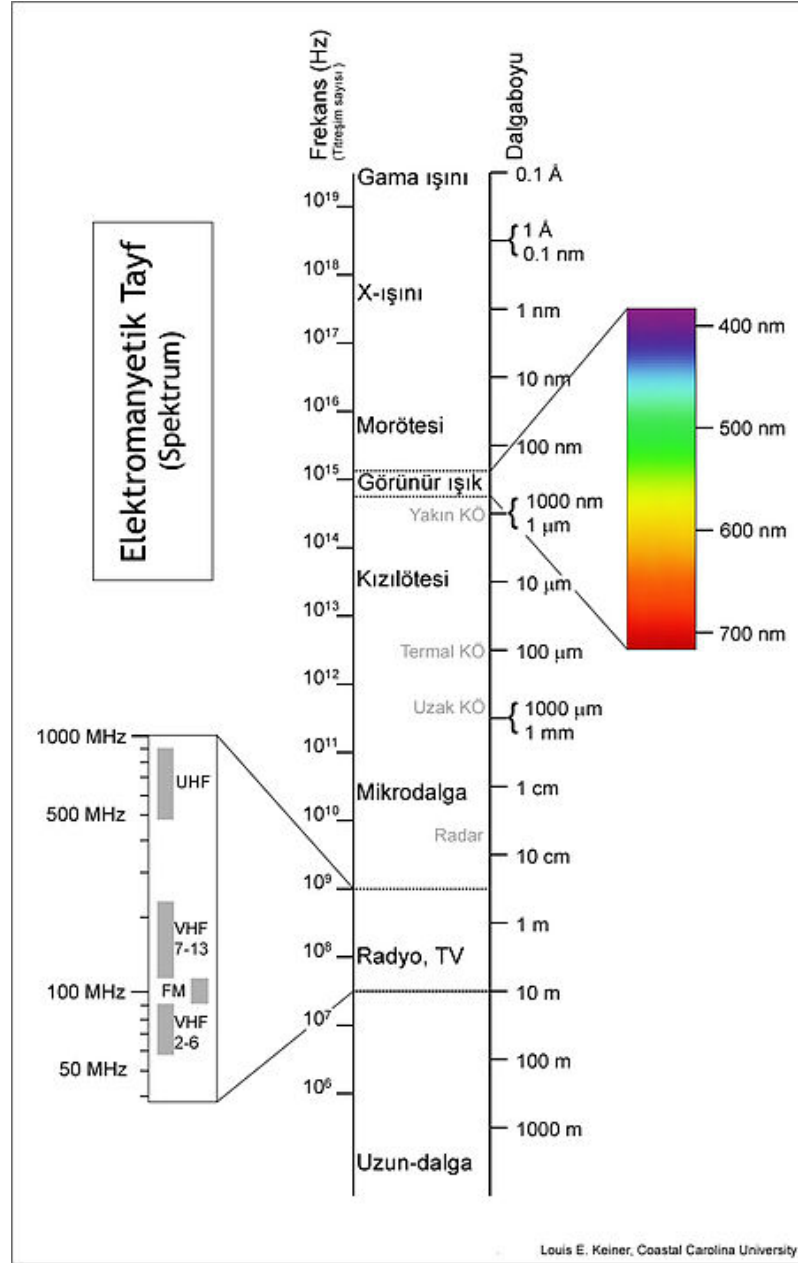
UV-A, dalga boyu 315-400 nm arasında olan UV radyasyonu stratosfer tabakasını geçerek yere kadar ulaşmaktadır. Cildin koyulaşmasına ve deri kanserinin gelişimine neden olmaktadır.

UV-B, dalga boyu 280-315 nm arasındadır. Stratosferik ozonun konsantrasyonuna bağlı olarak yer yüzeyine inmektedir. Uzun süre maruz kaldığı takdirde tüm canlılar için zararlı etki yaratmaktadır.

UV-C, dalga boyu 280 nm'den daha az olan UV radyasyonudur. UV radyasyonunun en tehlikeli kısmıdır. Tamamı atmosferdeki ozon ve oksijen tarafından emilmektedir (Kıran, 2008).

VUV, dalga boyu 100-200 nm aralığındadır. VUV aralığı tüm ortamlarca absorplanmaktadır. Bu yüzden sadece bir vakum altında transmute olabilmektedir. Fotonların absorpsiyonu bir veya daha fazla bağın kırılmasına sebep olmaktadır (Bolton, 2001b; Birgöl, 2006).

VIS bölge fotosentezin ve biyolojik yaşamın gerçekleştiği bölgedir. Atomlar kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak molekülleri, poliatomik moleküller de, kimyasal bağlarla atomların birleşmesinden kütle merkezini oluşturmaktadır. Kütle merkezinin titreşimle IR absorplaması yapmasıyla zararlı ışınlar absorplanmış olmaktadır (Kara ve Bektaş, 2004; Kıran, 2008). Şekil 2.3.'te elektromanyetik spektrum verilmiştir.



Şekil 2. 3. Elektromanyetik spektrum

2.7.2. Ozon oksidasyonu

Ozon güçlü bir oksidandır fakat hidroksil radikaller için ikincidir. Bu yüzden suda ya doğrudan ya da ozonun bozunması sırasında tamamen hidroksil radikal üreterek sudaki organik maddeyi oksitleyebilir. Moleküler ozonla doğrudan oksidasyon asidik şartlar altında birincil öneme sahiptir fakat hidroksil serbest radikal oksidasyonla karşılaştırıldığında nispeten yavaştır (Hoigné, 1998; Andreozzi et al., 1999; Lukeš, 2001).

Nötr ve bazal solüsyonlarda ozon kararsızdır ve hidroksil radikallerin üretimi için zincirleme reaksiyonların bir serisi ile parçalanır (Denklem 2.4) (Hoigné and Bader, 1976; Lukeš, 2001).



Eklenen hidrojen peroksit ya da ultraviyole radyasyon ozon ayrışmasını hızlandırmaktadır ve hidroksil radikal konsantrasyonunu arttırmaktadır. Ayrıca aktif karbon süspansiyonlarının mevcudiyeti ozondan $\text{OH}\cdot$ radikallerinin üretimini teşvik etmesini sağlayabilir (Hoigné, 1998; Lukeš, 2001). 200-280 nm aralığında ozonun fotolizi için su ile uyarılmış oksijen formunun ($\text{O}(^1\text{D})$) reaksiyonu ile ışık kaynaklı ozon homolizini ve $\text{OH}\cdot$ radikallerinin daha sonraki üretimini içeren iki aşamalı bir sistem önerilmiştir (Denklemler 2.5 ve 2.6) (Peyton and Glaze, 1988; Lukeš, 2001).



$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ işlemi (perokson) ile $\text{OH}\cdot$ radikallerinin üretimi ile ilgili kimyada suyla hızlı reaksiyonu ile hidroksil radikal veren ozonat radikali ($\text{O}_3\cdot^-$) üretimi için hidrojen peroksitin ($\text{HO}_2\cdot$) konjüge bazı ile ozon ayrışması esas olarak kabul edilmiştir. (Staehelin and Hoigné, 1982; Lukeš, 2001).

Ozonlu sulu çözeltiye H_2O_2 eklenmesiyle $\text{OH}\cdot$ radikalleri oluşumu ve O_3 parçalanma oranı artmaktadır (Ekizoğlu, 2008).

H_2O_2 yüksek dozda kullanıldığı takdirde aynı zamanda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir (Birgül, 2006).



O₃/UV prosesi etkili oksidasyon sağlamaktadır. Su içindeki toksik ve ateşe dayanıklı organiklerin yok edilmesi için ileri bir arıtım metodudur (Ekizoğlu, 2008).

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olmaktadır ya da ozonun UV radyasyonuna girmesi OH· radikalleri oluşumunu sağlamaktadır. Peyton ve Glaze (1988), O₃/UV prosesi esnasında H₂O₂ oluştuğunu ve bu oluşumdan sonraki reaksiyonların UV/H₂O₂ prosesine benzer şekilde geliştiğini açıklamıştır (Birgül, 2006).

Fotokimyasal olarak ozonun absorpsiyon spektrumu H₂O₂'den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti sağlamaktadır (Ekizoğlu, 2008). O₃/H₂O₂/UV prosesinde ortamdaki ozon UV ışığına maruz bırakılmaktadır ve ozondaki süperoksit iyonu ayrışarak suyun da etkisi ile hidrojen peroksit oluşmaktadır ayrıca ortama ilave hidrojen peroksit eklenmektedir. Contreras vd. (2001), prosesin hızlı ve tam mineralizasyonu sağlayan çok güçlü bir proses olduğunu açıklamıştır. Ozonun iki molekülü bir hidrojen peroksit molekülünce elemine edilmektedir ve UV ışık bandında hidroksil radikalleri meydana gelmektedir (Birgül, 2006).

2.7.3. Hidrojen peroksit oksidasyonu

Hidrojen peroksitten hidroksil radikal üretimi için kullanılan yollar arasında en yaygını H₂O₂ fotolizi ve fenton reaksiyonudur. 200-300 nm aralığında H₂O₂ fotolizinin ilk işlemi radyasyonu absorbe eden kuantum başına oluşan iki OH· radikalinin bir kuantum verimi ile hidroksil radikallerine H₂O₂'in ayrışmasıdır (Hunt and Taube, 1952; Luňák and Sedlák, 1992; Lukeš, 2001).



OH· radikalleri böylece bir radikal zincir mekanizmasına girerken oluştuğunda yayılma döngüsü H₂O₂ fotolizinin yüksek bir kuantum verimini sağlamaktadır (Lukeš, 2001).





Hidroksil radikallerin fenton tipi katalize üretimi demir iyonları tarafından hidrojen peroksitin ayrışmasına dayanmaktadır ve sistemde atıksudaki boya moleküllerini koagüle etmek için Fe^{+3} iyonu oluşturulur (Walling, 1975; Lukeš, 2001):



Bu metod hidroksil radikallerin üretimi için çok etkilidir fakat her bir hidroksil radikal üretimi için bir molekül Fe^{2+} 'nin tüketimine yol açar. Ayrıca hidrojen peroksitin ayrışması ferrik iyonlar tarafından katalizlenir. Bu proseste H_2O_2 , H_2O ve O_2 'ne ayrışır ve peroksit ayrışması boyunca demir iyonlarının kararlı durum konsantrasyonu korunur (Sun and Pignatello, 1993; Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Lukeš, 2001):



Fenton prosesinin avantajı, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski ve popüler olması ve ultraviyole ışığının penetrasyonuna bağımlı olmadan reaktör konfigürasyonlarının yapılabilmesidir (Marechal et al., 1997; Arslan, 2000; Birgül, 2006).

$\text{OH}\cdot$ radikallerinin üretimi için özel reaktifler ve özel bir mekanizma gerektirmemektedir. Demirin düşük maliyette olması ve kolay bulunabilmesi sebebiyle sistem cazip ve kolaydır (Kıran, 2008).

Fenton prosesinin en büyük dezavantajı pH aralığının sınırlı olması ve düşük pH değerlerinde gerçekleşmesinden dolayı nötralizasyon sorunudur. Ayrıca ilave edilen demir iyonlarının çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılması ve uzaklaştırılması da en önemli dezavantajdır (Marechal et al., 1997; Arslan, 2000; Birgül, 2006).

Fenton benzeri reaktif olarak bilinen ferrik sistem ilgi çekicidir çünkü organiklerin bozunması katalitik (kararsız) demirde sağlanabilmektedir. Ancak, Fe (III)/H₂O₂ tarafından organik kirleticilerin yıkımının başlangıç hızı; ferrik iyon hidrojen peroksitine karşı düşük reaktivitede olduğu için Fe(II)/H₂O₂'ten daha yavaştır.

Fenton tip sistemlerin oksitleyici gücü; sulu çözeltide hidrokside edilmiş ferrik iyonun fotoredüksiyonundan dolayı UV- görünür ışık ya da UV ile ışınlanarak büyük ölçüde artabilmektedir (Sun and Pignatello, 1993; Lukeš, 2001).



Foto-fenton reaksiyonu olarak bilinen kombine proses (Denklemler 2.12, 2.15 ve 2.16) OH[·] radikallerin üretiminin artışı ile sonuçlanır ve daha da önemlisi, demirin +2 ve +3 oksidasyon şartları arasında döndürülmesidir, bu yüzden Fe(II) tüketilmeyecektir ve OH[·] üretimi yalnızca ışığın ve H₂O₂'in mevcudiyeti ile sınırlandırılacaktır (Lukes, 2001).

2.7.4. TiO₂ fotokatalizi

Yarı iletkenlerin fotokatalitik aktivitesi sudaki organik kirleticilerin fotodegradasyonu için kullanılmaktadır. Bu maddeler ışık kaynaklı redoks prosesleri için moleküler orbital dolu bir valans (değerlik) bandı ve boş moleküler orbitalli bir iletim bandının oluşan kendi elektronik yapısı nedeniyle sentizers olarak hareket edebilir (Hoffmann et al., 1995; Mills and LeHunte, 1997; Lukeš, 2001). Tüm farklı yarı iletken katalizörlerin üzerinde çalışılmıştır (örneğin; TiO₂, ZnO, SnO₂, CdS, ZnS, CdSe, v.b.), çoğunlukla yüksek fotokatalitik aktivitesinden dolayı anataz formdaki TiO₂ kullanılır. (E_{bg}=3.2 eV) (Linsebigler et al., 1995; Fujishima et al., 1999; Lukeš, 2001).

TiO₂ geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir ve korozyona da neden olmamaktadır (Bragadin et al., 1996; Kıran, 2008).

Band aralığı enerjisinden daha büyük enerjisi olan fotonlar ile ışınlama, genellikle yarı iletken partikülde bir elektron/boşluk çiftinin oluşumuna yol açar (Linsebigler et al., 1995; Lukeš, 2001).

Yarı iletkenlerde OH $\cdot$ oluşumu iki şekilde olmaktadır:

1-Absorblanan H₂O₂ ya da yüzey OH $^-$ grupları ile valans bandı boşluklarının reaksiyonu ile (Kıran, 2008);



Valans bandı boşlukları (h_{vb}^+) güçlü oksidanlardır. İletim bandı elektronları (e_{cb}^-) ise indirgeyiciler olarak hareket etmektedir. Valans bandındaki boşluklar hidroksil radikali vermek için yüzeye bağlı su ve hidroksit gruplarla reaksiyona girebilir.



2-O₂ $\cdot^-$ 'den, H₂O₂ oluşumu ile (Kıran, 2008);

Elektron süperoksit radikal anyonu (O₂ $\cdot^-$) vermek için çözünmüş oksijen aktarılabilir. Süperoksit anyon ve onun protonlanmış formu daha sonra kimyasal reaksiyon sonucu yapı olarak hidrojen peroksit ya da peroksit anyon ürünü olarak meydana gelir.



İletim bandı elektronları tarafından hidrojen peroksitin fotokatalitik indirgemesi daha sonra hidroksil radikali üretimine yol açar:



Bu yüzden, hidrojen peroksitin eklenmesi ile prosesin verimi arttırılabilir ancak H_2O_2 keza bir boşlukla tepkime verebilir ve bu nedenle prosesin verimi düşebilir (Lukeš, 2001).

H_2O_2 elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltmaktadır fakat uyarılmış partiküller üzerinde veya yakınında uygun alıcıların olamaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmekte ve fotokatalitik verim azalmaktadır (Kıran, 2008).

2.7.5. Elektrokimyasal oksidasyon

Elektrokimyasal arıtma prosesinin mekanizması genellikle kolayca protonsuşlaştırılan bir radikal katyon oluşturmak üzere elektroda organik molekülden bir elektronun doğrudan transferini içeren, organik bileşiğin bir doğrudan anodik oksidasyonu olarak görülmüştür (Denklem 2.23). Daha sonraki reaksiyonlarda organik bileşiğin ileri oksidasyonunu içerir (Carey, 1992; Lukeš, 2001).

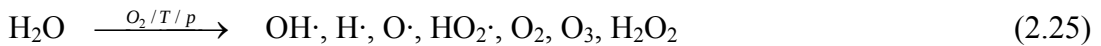


Ancak, radikal rekombinasyonları, oluşan oksidasyon yan ürünlerin depolanmasıyla anotun inaktivasyonu kadar yaygın olması prosesin verimini düşürmektedir. Bu problemin üstesinden gelmek için çeşitli tiplerde elektrotlar kullanıldı (örneğin; Pt/IrO₂, Ti/Pt, SnO₂/Ti, v.b.) (Boudenne et al., 1996; Rodgers et al., 1999; Lukeš, 2001). Kimyasal oksidasyon prosesi için elektrolizin başka bir uygulaması elektrikle üretilen Fenton reaktifinin üretimidir (Sudoh et al., 1986; Lukeš, 2001). Çıkışta çözünmüş oksijenin elektroredüksiyonu ile hidrojen peroksit (Denklem 2.24) üretilmiştir ve hidrojen peroksit hidroksil radikali oluşturmak için ferröz ile reaksiyona girmiştir (Denklem 2.12) (Lukeš, 2001).



2.7.6. Islak oksidasyon

Islak oksidasyonda, yüksek sıcaklık ve basınç altında çözülmüş oksijen ile su hedef bileşiğe oksitlenmesi için kullanılmıştır. Proses 175 ve 325°C sıcaklık ve 4 ve 20 MPa basınç aralığında çalıştırılabilir. Bu durum ıslak hava oksidasyon prosesi olarak bilinir ya da sırasıyla suyun kritik sıcaklık ve basıncın her ikisini 374.2°C ve 22.1 MPa'ı aştığı şartta bu durum ise süper kritik su oksidasyon prosesi olarak bilinir. Heterojen bir gaz sıvı sistemi içerisinde meydana gelen ıslak hava oksidasyonu durumunda, bu şartlar gaz fazından sıvı fazına oksijenin kütle transferini ve suda organik bileşikler ve çözülmüş oksijen arasındaki reaksiyon hızını arttırmaktadır. Oksidasyonu kolaylaştırmak için metal iyonlarının eklenmesi sıcaklık ve basınç gereksinimini düşürür. Süper kritik şartlar altında su, polar olmayan bir organik çözücünün çözme özelliğine sahip yoğun bir gaz olarak davranır. Böylece, organik bileşikler ve moleküler oksijen tamamen süper kritik su ile karıştırılır hale gelir. Organikler, su ve oksijen tek bir fazda mevcut olduğunda bu homojen bir reaksiyon karışımına yol açar, organiklerin oksidasyonu için karışımın sıcaklığı 550-650°C'ye çıkar ve atık imhası hızla ilerler. Her iki durumda da yüksek sıcaklıklar çözülmüş oksijenin ayrışmasından atomik oksijen ve suyun oksidasyonu ve ayrışmasından hidrojen radikalleri ve hidroksilin oluşumuna yol açabilir. Böylece, OH·, H·, HO₂·, O·, O₂, O₃ ve H₂O₂'in hepsi organiklerin oksidasyonuna katılabilme özelliğine sahiptirler (Denklem 2.25) (Joglekar et al., 1991; Thornton and Savage, 1992). Fakat, süper kritik su ve oksidasyon ürünleri çok agresiftir. Bu yüzden, reaktör yapısı için özel malzemelerin kullanılması gerekmektedir (Lukeš, 2001).



2.7.7. Ultrasonik ıslamlama

Hidrojen atomları ve hidroksil radikalleri gibi serbest radikaller sulu çözelti üzerinde ultrasonik dalgaların etkisi ile oluşturulmaktadır. Uygulanan frekans aralığı 15 kHz'den 1MHz'e kadardır. Sıvı içinde elektro kavitasyondan kaynaklanan sonokimyasal etkiler ultrasonik dalgaların basınç alanı periyodik değişimleri altında büyüeyebilen ve içeriye doğru patlayabilen kavitasyon kabarcıklarının oluşumuna sebep olmaktadır. Neticede istikrarsız gaz kabarcıklarının hızla patlaması kabarcık

buhar fazının adyabatik ısınmasına sebep olur. Böylece, birkaç 1000 kelvin lokalize ve geçici yüksek sıcaklıklar ve yaklaşık 10 MPa basınçlar, titreşen ya da çöken kaviteasyon kabarcıklarının sıkıştırma aşamasının son evresinde olmaktadır. Hava ile doymuş su durumunda, bu şartlar sırasıyla suyun, $H\cdot$ ve $OH\cdot$ radikallerinin üretimi ile oksijen molekülünün (Denklem 2.26) ve oksijen atomlarının (Denklem 2.27) ayrılmasına ve çözünenin doğrudan imha edilmesine yol açar (Lukeš, 2001).

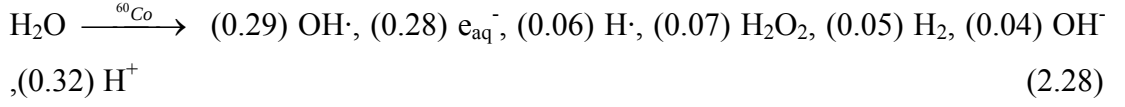


2.7.8. Suyun radyolizi

Yüksek enerjili iyonlaştırıcı radyasyon (keV ya da MeV aralığında) ile suyun ışınlanmasının su moleküllerinin uyarılma ve iyonlaşmasına sebep olması çeşitli radikaller ve moleküler türlerin üretimine yol açmaktadır. Radyasyon türlerinin üretimlerine göre ayrımı:

- ~ Radyoaktif çekirdeklerin bozunması (α -, β - ve γ - radyasyon)
- ~ Hızlandırılmış yüklü parçacıkların ışınları (elektronlar, protonlar, döteronlar, helyum çekirdeği ve daha ağır çekirdekler)
- ~ Kısa dalga boylu elektromanyetik radyasyon (X ışınları) (Spinks and Woods, 1976; Lukeš, 2001).

Halen, sudaki organik bileşiklerin radyasyona bağlı ayrışması için en yaygın kullanılan radyasyon kaynakları kobalt-60 (γ - radyasyon) ve elektron hızlandırıcılarıdır (elektron ışınları) (Hochanadel, 1952; Lin et al., 1995). Ayrışma prosesi çözünmüş organiklerdeki birincil su radyolitik ürünlerinin atığına dayanmaktadır. Suyun radyolizi; H - atomları, solvent ve çözünen madde kullanılarak oluşturulan elektronlar (e_{aq}^-), $OH\cdot$ radikalleri, H_2 , hidrojen peroksit, H_3O^+ ve OH^- üretmektedir (Getoff, 1996; Lukeš, 2001):



Burada $\mu\text{mol J}^{-1}$ birimleri ile parantezde oksijensizleştirilmiş nötr suyun radyolizi için her türün radyasyon kimyasal verimi verilmiştir. Havanın varlığında H ve e_{aq}^- oksijen tarafından alınarak $\text{HO}_2\cdot$ ve $\text{O}_2^{\cdot-}$ 'ye dönüştürülmektedir. Bu nedenle hidrojen peroksit oksijen varlığında sudaki ana radyoliz ürünüdür (Lukeš, 2001).

2.8. Darbeli Yüksek Gerilimli Elektrik Deşarjı Teknolojisi

2.8.1. Elektrik deşarjı türleri

2.8.1.1. Gaz deşarjları

Genel olarak gaz deşarjlarını, parıltı (glow) deşarj gibi düşük basınçlarda (10 torr ve daha düşük) meydana gelen ve korona ve kıvılcım (spark) deşarjı gibi yüksek basınçlarda (10^{-3} -100 torr) meydana gelen deşarjlar olarak ayırabiliriz. Ark deşarjları düşük ve yüksek basınç şartlarının her ikisinin altında oluşabilir (Mededovic, 2007).

2.8.1.1.1. Düşük basınçlı gaz deşarjları

Parıltı (glow) deşarjlar:

Parıltı deşarjları orta gaz basınç şartlarının (0.03-30 torr) altında gerçekleşir ve küçük deşarj gaz akımları (0.1-100mA) ve yüksek uygulanan voltajlar (0.5-20 kV) ile kendilerini ayırır (Fridman and Kennedy, 2004). Bu tip deşarj yüksek elektron sıcaklıklarına (1-5eV) ve düşük gaz sıcaklıklarına (0.025-0.05 eV) sahiptir. Plazma zayıf bir şekilde iyonize edilmiştir (Mededovic, 2007).

Ark plazmalar:

Adından da anlaşılacağı gibi, ark plazmalar elektrotlar arasındaki bir elektriksel arkta üretilmiştir. Ark akımı 0.1-1 A mertebesinde düşük bir limitten çok büyük bir

limite (≥ 10.000 A) uzanmaktadır fakat sınır tanımlanmamıştır. Elektrotlar arasındaki voltaj düşümü birkaç voltla birkaç on volt arasındadır. Arklar yüksek basınçlarda, düşük basınçlarda ve hatta vakum şartları altında oluşturulabilmesine rağmen, en pratik koşullarda kullanılan arklar, atmosferik ya da düşürülmüş basınç şartları (10-760 torr) altında çalıştırılanlardır. Birçok durumda, ark plazmanın termodinamik denge şartlarına ($T_e=T_i=T_g$) yakın olduğu varsayılır. Ark plazmanın termal yapısının olduğu yaklaşımı yüksek basınç (Eddy and Sedghinasab, 1988) ya da yüksek akım (Uhlenbusch and Ficher, 1971) durumunda geçerli olabilir fakat son zamanlardaki çalışmalar termal ark plazmaların düşük basınçlar ve düşük akımlar (Shinido et al., 1980) ve hatta atmosferik basınçlar altında termal dengede olmadığını göstermiştir. Bir plazma arkındaki gaz ve elektron sıcaklıkları 25.000 K kadar yüksek olabilmektedir (Mededovic, 2007).

2.8.1.1.2.Yüksek basınçlı gaz deşarjları

Korona deşarjları:

Korona deşarjları atmosferik basınca yakın düşük güçte elektrik deşarjlarıdır. Korona, bir elektrot üzerinde küçük çaplı teller, iğneler ya da keskin kenarlar kullanılarak meydana gelen güçlü elektrik alanları ile üretilmektedir. Korona deşarjlar, alanın polaritesine ve elektrotların geometrik konfigürasyonuna bağlı olarak çeşitli biçimlerde meydana gelebilir (Mededovic, 2007).

Chang vd. (1991), iğne-düzlem elektrot konfigürasyonunda pozitif korona için, deşarj burst (patlama) darbeleri korona ile başlayacağını ve voltaj artışı uygulanarak ışık hüzmeleri (streamer) korona, parıltı (glow) korona ve kıvılcım (spark) deşarj ile devam edeceğini açıklamışlardır. Aynı geometrideki negatif korona için, deşarjın ilk oluşumu Trichel darbeleri korona olacaktır ve deşarj voltaj artışı uygulanarak darbesiz korona ve kıvılcım korona ile devam edecektir. Tel-boru ya da tel-düzlem elektrot konfigürasyonu için korona, pozitif bir tel elektrotta elektrot etrafında kılıf ya da elektrottan bir ışık hüzmelerinin uzaklaşması şeklinde üretilmektedir. Negatif elektrotta ise korona hızlı hareket eden bir ışıltı formu olarak ya da “demetler” veya “taneler” olarak adlandırılan küçük aktif ışıklar içine konsantre olarak üretilmektedir (Mededovic, 2007).

Kıvılcım (spark) deşarjları:

Ark ve parıltı deşarjların devamı, yeterli akım ya da yüksek voltaj kaynağının mevcudiyeti ile sağlanmaktadır. Örneğin, büyük bir kondansatörün varlığı ile bir deşarj için mevcut toplam enerji sınırlandırılmışsa, elektrik deşarjı atmosferik basınç altındaki basınçlarda kıvılcımlar olarak bilinen hızlı darbe tip filament (tel) deşarjları formunda kendini göstermeye eğilimlidir (Mededovic, 2007).

Bu kıvılcımlar, korona deşarj durumunun doğal uzantısı olarak kabul edilebilir fakat bir kıvılcım deşarjı ışık hüzmeleri korona deşarjından daha yoğun bir şekilde iyonlar üretir. Kıvılcım kanalının içi, yoğun, yüksek sıcaklıkta plazmadan ve genellikle zamanla değişen kıvılcım kanallarının toplam yayılımından oluşur. Bu sebeple, uyarılmış plazma deşarjı, bir ışık hüzmeleri korona uyarılmış plazma deşarjından toplam hacmin daha küçük bir bölümünü almaktadır. Gaz sıcaklığı 1000K kadar yüksek olduğunda kıvılcımlar, lokal olmayan termodinamik denge plazmalarını üretmeye yönelirler fakat elektron sıcaklıklarının büyüklüğü daha fazla olabilir. Elektron yoğunluğunun 10^{10} - 10^{13} cm⁻³ olduğu tahmin edilmektedir (Mededovic, 2007).

Dielektrik (yalıtkan) bariyer deşarj (DBD):

Fridman ve Kennedy (2004), dielektrik bariyer deşarjının, ışık hüzmeleri tarafından oluşturulan kanallarda gelişen akım ve kıvılcımların oluşumunu önlemek için kullanılan bir deşarj tipi olduğunu açıklamıştır. Özellikle, deşarj boşluğunda bir dielektrik bariyer konularak yapılır. Dielektrik bariyer; cam, kuvars, seramik ya da yüksek delinme dayanımına sahip diğer maddelerden yapılabilir. DBD mikrodeşarjı, 1-10eV aralığında elektron enerjisi ve ortalama 300K gaz sıcaklığı ile tanımlanmaktadır (Mededovic, 2007).

2.8.1.2. Su deşarjları

Doğrudan suyun içinde ya da suyun yüzeyinde oluşturulan elektrik deşarjı türleri su arıtımı için olası metodlar olarak incelenmiştir. Sonuç olarak, çok çeşitli reaktörler ve

elektrot konfigürasyonları kullanılmıştır. Alternatif akım (AC), doğru akım (DC) ve darbeli elektrik alanları, sıvı fazda elektrotların tamamen daldırılması, bir elektrodun gaz fazına çok yakın yerleştirilmesi ve/ya elektrotlar arasında ark oluşması şartlarında uygulanmıştır (Locke et al., in press; Malik et al., 2001; Lukeš, 2001).

Clements vd. (1987), suya deşarjların gaz fazından farklı olduğunu çünkü suyun yüksek iletkenliği olan polar bir sıvı olduğunu belirtmiştir. Sudaki deşarjlar ve kimyasal reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Sudaki korona deşarjda yüksek voltaj ve toprak elektrodun her ikisi sıvı fazda yerleştirilmiştir. Nokta-düzlem geometri en tipik olarak incelenmiştir. Bu geometride, nokta elektrot olarak kullanılan iğne yüksek voltaja bağlıdır ve düzlem topraklanmaktadır. Bir darbeli yüksek voltaj (pozitif ya da negatif polarite) noktaya uygulanmaktadır, küçük beyaz spotlar (mikrodeşarjlar) uçta başlangıçta oluşturulmaktadır. Voltaj artırıldığında ışık hüzmeleri daha büyük ve ipliksi olmaktadır ve dolayısıyla “darbeli ışık hüzmesi korona” ya da “korona benzeri” diye adlandırılan deşarj oluşmaktadır. Voltajın daha fazla artırılması kıvılcım atlamaya yol açar ve ışık hüzmelerinden biri düzlem elektrotla temas eder. Işık hüzmesi bir akım arkına dönüşür, deşarj ışık hüzmesi korona deşarjından kıvılcım deşarj aşamasına geçer (Mededovic, 2007).

Darbeli ışık hüzmesi korona teknolojisinin benzersiz bir özelliği, çok kısa darbe genişliğinde (yaklaşık olarak 200ns) kullanılmasıdır. Bu özellik, normal sürekli deşarj (DC korona), AC deşarj ve uzun darbeli korona deşarjından önemli derecede farklı bir korona üretmektedir. Kısa süreli darbenin çok önemli bir sonucu, iyon göçünde en az gücün harcanmasıdır çünkü iyonların hareketliliği elektronlarınkinden çok daha azdır. Darbeli korona deşarjının, kirli gaz akışlarının temizlenmesi için umut verici bir araç olduğu düşünülmektedir. Havadaki uçucu organik bileşiklerin (VOCs) bozunması için korona deşarjları kullanılması araştırılmaktadır (Locke et al., 2006). Ancak, sudaki organik bileşiklerin bozunmasında darbeli korona deşarjının kullanımı için çok az araştırma yapılmıştır.

Clements vd. (1987) yüksek voltaj elektrot vasıtasıyla kabarcıklandırılmış çeşitli gazların kombinasyonu varlığında veya yokluğunda düzlem elektrot konfigürasyonu ile suda darbeli ışık hüzmesi korona deşarjları ile meydana gelen kimyasal ve fiziksel faktörlerin ilk kapsamlı analizini yapmışlardır. Emisyon spektroskopisi, suda

daldırılmış bir delikli elektrot iğnesi ile kabarcıklandırılmış hava ya da oksijen olduğunda kimyasal yöntemlerle ozon oluşumu ve sıvı fazda hidrojen radikallerinin büyük miktarlarda üretimini göstermesi için kullanılmıştır. Bu sistem ile indigo (çivit mavisi) ve antrakinon boyar maddelerinin rengini açmayı rapor etmişlerdir. Daha sonra bir dizi araştırmacı ışık hüzmeleri, ark ve karışık ışık hüzmeleri-ark tarzında su altı darbeleri deşarj deneyleri için aynı düzlem elektrot sistemini kullanmışlardır (Sharma et al., 1993; Lukeš, 2001; Sugiarto and Sato, 2001). Bir darbeleri ışık hüzmeleri korona deşarjının radikaller ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$) ve moleküler türler (H_2O_2 , H_2 , O_2) gibi çeşitli reaktif kimyasal türleri ürettiği kanıtlanmıştır. Enerji girdisi aynı iken; ark deşarjı durumunda, ışık hüzmeleri korona deşarjı durumundakinden daha yüksek radikal emisyon yoğunlukları ve hidrojen peroksit konsantrasyonu sağlanmaktadır. Buna ek olarak, yoğun bir ultraviyole ışını ve aşırı basınçlı şok dalgaları kıvılcım deşarjı ile üretilmiştir (Lukeš, 2001).

Darbeleri yüksek voltaj deşarjının; ultraviyole radyasyon, şok dalgalar ve kimyasal aktif türlerin oluşumu gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesleri suda doğrudan başlattığı kanıtlanmıştır. Emisyon spektroskopisi ölçümleri su deşarjı ile oluşturulan birincil türlerin hidroksil, hidrojen peroksit, oksijen ve hidrojen radikalleri olduğunu göstermiştir. Doğrudan kimyasal ölçümler; hidrojen peroksit, hidrojen ve oksijen varlığını ortaya çıkarmıştır. Darbeleri yüksek voltaj ile üretilen suda elektrik deşarjları, fenollar (Sharma et al., 1993; Hoebe et al., 1999; Lukes, 2001), poliklorlu bifeniller (Sahni et al., 2005), organik boyalar (Goheen et al., 1994), anilin (Tezuka and Iwasaki, 2001) ve monoklorofenoller (Brisset, 1998; Sharma et al., 2000) gibi çeşitli kimyasalları bozundurduğu bilinmektedir (Mededovic, 2007).

Šunka vd. (1999) elektrotların koaksiyel (ortak eksenli) geometride seramik kaplı bir tel kullanarak darbeleri ışık hüzmeleri korona deşarjını sunmuşlardır. İnce tabaka gözenekli seramik ile kaplı özel bir metal elektrot; çok kanallı bir deşarj oluşturmak için ve düzlem geometrisinin içerdiği plazma deşarjı aktif bölgesinin hacminin artması ve iğne ucu aşınması probleminin azalması ile ilişkili bazı problemlerin üstesinden gelmek için geliştirilmiştir (Člupek et al., 1998; Lukeš, 2001). Seramik tabakanın rolü küçük açık deliklerde ön deşarj akımının konsantrasyonu ile anot yüzeyinde elektrik alanını arttırmaktır. Kompozit elektrodun tüm yüzeyi boyunca hemen hemen homojen olarak dağıtılmış birçok deşarj kanalı her voltaj darbesi

sırasında üretilebilir. Kompozit elektrot, çeşitli deşarj hacmi ve gücü (kW seviyesine kadar) ile farklı geometrik konfigürasyonlardaki (örn., tel silindir veya düzlemsel) reaktörlerin yapımına olanak veren çeşitli şekillerde ve boyutlarda yapılabilir. Optik spektroskopi sonuçları reaktörde ölçülen düzlem elektrot geometrisi ile çok benzer spektral özellikli plazmanın üretildiğini göstermiştir. Kullanılan seramik bileşiminin H_2O_2 üretiminde önemli ölçüde etkili olduğu gözlemlenmiştir (Lukeš et al., 2001). Sonuç olarak, çok yüksek çözelti iletkenliğinde ($0,5 - 1,5 \text{ S m}^{-1}$) kompozit elektrot ile çok kanallı deşarjın güçlü akustik dalgalar ürettiği görülmüştür (Šunka, 2001; Lukeš, 2001).

Lisitsyn vd. (1999a) silindir elektrot konfigürasyonu için halka ile bir sıvı faz darbeli elektrik deşarjı geliştirmişlerdir. Bu sistemde halka elektrot şekillendirilmiş, ucuna kadar yalıtılmıştır. Dış silindir topraklanmış elektrotun merkezinde aynı eksenli yerleştirilmiştir. Işık hüzmesi korona veya ark deşarjı halka elektrot kenarından oluşturulabilmektedir. Düzlem geometrisi olarak izolator yüzeyinden halka elektrodun çıkıntısının uzunluğu ışık hüzmesi deşarjının başlama voltajını etkilemektedir. Ancak, silindir tip halka reaktör alt serisinde çoklu halka yığılması ile reaktörü büyütmek için uygun olarak kabul edilebilir, bu yüzden daha büyük bir plazma bölgesine yol açar (Lisitsyn et al., 1999b; Akiyama, 2000; Lukeš, 2001). Bu sistemde $OH\cdot$ ve $H\cdot$ radikallerinin oluşumu emisyon spektroskopisi ile kanıtlanmıştır ve hidrojen peroksit üretimi kolorimetrik metod ile belirlenmiştir (Sugiarto and Sato, 2000; Sugiarto et al., 2000; Lukeš, 2001).

Sıvı faz korona deşarjında kullanılan diğer elektrot konfigürasyonu “iğne deliği” geometrisidir, ayrıca diyafram deşarj olarak da adlandırılır (Drobyshevskii et al., 1973; Sato et al., 1999; Lukeš, 2001). Bu tipte deşarj; plazma yüksek voltaj ve toprak elektrodunu ayıran izolasyon plakasında yapılan küçük deliklerde üretilir. Ön deşarj akımı delikte yoğunlaştırılır ve kabarcık oluşumu ve bozunmaya neden olan güçlü termal etkilere yol açar. Darbeli ışık hüzmesi deşarjı iğne deliği içinde çok büyük yüksek alan olduğu için iğne deliğinde oluşur. Çoklu iğne delikli sistemlerde deşarjlar tüm delikler boyunca düzenli olarak oluşturulur ve her iki elektrota doğru yönlendirilir. Işık hüzmesinin uzunluğu çözeltinin elektrik iletkenliği, iğne deliğinden geçen suyun debisi ve uygulanan darbenin voltaj polaritesi ile değişir. Daha kısa ışık hüzmeleri negatif elektrot tarafından daha çok pozitif yüklü elektrot

tarafında oluşur. Sac-elektrot aralığında pozitif ve negatif kutupta düzlem konfigürasyonunda ışık hüzmeleri deşarjı için benzer parametreler ile plazma üretimi beklenmektedir. Böyle bir deşarjın potansiyel avantajı aktif deşarj hacmi ile artırılmış su pompalamanın mümkün olmasıdır (Šunka et al., 1999; Lukeš, 2001).

Darbesiz bir korona deşarjı Shin et al. (2000), tarafından araştırılan suda batırılmış kılcal nokta ve toprak elektrot arasında güçlü DC alanları ile üretilmiştir. Metod korona deşarjı ile kılcal boyunca oksijenin elektrohüdrodinamik püskürtmesinin birleşimidir. Böyle bir sistemin darbeleri ışık hüzmeleri korona deşarj prosesi olarak aynı kimyasal aktif türlerin oluşumuna yol açtığı kanıtlanmıştır. Emisyon spektrumu sonuçları procesten ana radikal türlerin hidroksil radikalleri, ozon ve atomik hidrojen olduğunu göstermektedir. Ancak, modelleme sonuçlarına dayanarak darbesiz korona deşarjı için baskın türlerin darbeleri ışık hüzmeleri korona sistemi için hidrojen peroksit karşı hidroksil radikal ve sulu elektronun olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, darbesiz korona metodu yüksek uygulanan voltajda ozonun direk kullanılması ile mukayese edilebilir olduğu görülmüştür (Lukeš, 2001).

Elektrohüdrolik deşarj tekniği olarak adlandırılan, yani suda batık iki elektrot arasındaki yüksek voltaj/ yüksek akım ark deşarjları Willberg vd.(1996) tarafından geniş biçimde çalışılmıştır. Bu tür deşarjlarda kirleticilerin yok edilmesi sıcak bir plazma kanalında piroliz, serbest radikal oksidasyon, UV radyasyonu, süperkritik su oksidasyonu ve elektrohüdrolik kaviteasyon ile aynı anda başlatılabilir. Ozonun fotolizi ile üretilen OH $\cdot$ radikali oluşumundan dolayı elektrohüdrolik reaktörde kirleticilerin bozunmasının boyutu ve hızının ozonun eklenmesiyle önemli ölçüde arttığı görülmüştür (Lang et al., 1998; Lukeš, 2001).

Su seviyesi üzerine elektrik deşarjı türleri arasında akkor deşarj elektrolizi ve akkor deşarj elektrolizi ile ilgili bağlantı en son incelenen su arıtımı için elektrokimyasal üretim plazma yöntemleridir. Akkor deşarj elektrolizinde Davies ve Hickling (1952), Zakharov vd. (1998), indirgenmiş basınç altında çalışan, DC yüksek voltaj elektrodu elektrolitin yüzeyi üzerine yerleştirmiştir ve akkor deşarjı düşük basınç şartları altında gaz-sıvı ara yüzünde oluşan su buharındaki elektrolit yüzeyi ve yüksek voltaj elektrodu arasında kurulmuştur. Akkor deşarj elektrolizi temasında Sengupta vd. (1997), Tezuka ve Iwasaki (2001) tarafından, ince bir tel elektrot elektrolit yüzeyi ile

temas halinde iken DC akkor deşarjı atmosferik basınçta elektrot yüzeyini kaplayan ince bir buhar filminde başlatılmıştır. Bir elektrot yüzeyinin gaz ile kaplanmasına Joule ısıtmasından dolayı yerel buharlaşan çözücünün bir filmin neden olduğu öne sürülmektedir (Sengupta et al., 1997; Lukeš, 2001). Böyle bir plazma kaplamasındaki elementler yüksek bir sıcaklıkta elektrolitik olarak ayrılmıştır ve böylece oda sıcaklığında elektrokimyasal sistemdeki elementlerden önemli ölçüde farklıdır. Bu durum bazen faradayik olmayan verimliliği ile reaksiyon ürünlerinin (H_2O_2 , H_2 , O_2) oluşumunda sonuçlanır. Akkor deşarj elektrolizinin genel özellikleri gaz fazında H_2O molekülü buharından H_2O^+ iyonlarının birincil oluşumu ile yorumlanmaktadır, akkor deşarj elektrolizi büyük elektrik alan itici gücünün etkisi altında gaz-sıvı ara yüzeyinin yüzeyini bombalamıştır ve sonra $OH\cdot$ ve $H\cdot$ radikalleri oluşumu için sıvı H_2O molekülleri ile reaksiyona girmiştir. Aktif türlerin bir karışımı olarak, $OH\cdot$, $H\cdot$ ve H_2O^+ gaz-sıvı ara yüzeyinden dışa ve elektrik alanının hareketi vasıtasıyla toplu elektrolit içine yayılmıştır; aktif türler çözeltide kendi aralarında ya da herhangi bir aktif substrat ile etkileşimde olabilir (Sengupta et al., 1998; Lukeš, 2001).

Su yüzeyinde veya su içinde gaz fazında ve toprakta yüksek voltaj elektrodu (DC, AC ya da darbeli) ile elektrot konfigürasyonunu kapsayan diğer çalışmalar Goheen vd. (1992), Sharma vd. (1997, 2000), Hoebein vd. (1999, 2000), Brisset (1997), Piskarev vd. (1996, 1999), Janča vd. (1999) ve Kobayashi vd. (2000), tarafından yapılmıştır. Genel olarak, $OH\cdot$ radikalleri, O atomları ve onların reaksiyon ürünleri (O_3 , H_2O_2 vb.) gibi güçlü oksidatif reaktifler suda başlangıç reaksiyonlarını yapabilen gaz-sıvı ara fazında üretilir. Sonuç olarak, ilave türler, su yüzeyindeki tepe boşluğunda farklı gazlar kullanılarak oluşturulabilir. Örneğin, hava atmosferi altında sıvı fazda nitrat ve nitrit oluşumu ve artan asidite gözlemlenmiştir. Havada nitrojen gaz fazında NO ve NO_2 oluştuğu ve sıvı fazda su, hidroksil radikaller ve diğer oksidanlar ile reaksiyonlar nitrat ve nitrit oluşumuna yol açtığı kabul edilmiştir. Diğer yandan, argon ve oksijen atmosferleri altında deşarj giriş enerjisi sırasıyla $OH\cdot$ -reaktifleri ve $O\cdot$ - ve OH -reaktifleri üretimi için esas olarak tüketilmiştir (Hayashi et al., 2000; Lukeš, 2001).

2.8.2. Suda darbeli elektrik deşarjının oluşumu ve ilerlemesi

Sıvılardaki özellikle elektrik yalıtımı ile ilgili bozunma olayları üzerine uzun süre çalışılmıştır (Barmann et al., 1996; B  roual et al, 1998; Lukeş, 2001). Ancak, sıvı faz deşarjlarının başlamasının detaylı mekanizması; gaz fazının deşarjları için çok detaylı bir, iki ve üç boyutlu ışık hüzmesi yayılım modellerinin geliştirilmiş ışık h zmelerinde meydana gelen iyonizasyon ve kimyasal prosesler ile birleşmesinin kavranması ile karşılaştırıldığında hala tam olarak anlaşılmış değildir (Locke et al., in press; Nasser, 1971; Braithwaite, 2000; Lukeş, 2001). Sıvı faz ve gaz fazı deşarjının kavranması arasındaki böyle bir farka, çok daha yüksek çarpışma frekansı ve iyonların hareketliliği olarak çok daha düşük yüklerin hareketliliğine yol açan sıvının yoğunluğunun önemli ölçüde daha yüksek olması esas olarak neden olmuştur (Clements et al., 1987; Lukeş, 2001).

Elektronik teorileri ve termal (kabarcık) teoriler olan genel iki tür teori sıvı faz deşarjları için öne sürülmüştür (Locke et al., in press; Malik et al., 2001; Lukeş, 2001).

Elektronik teorilere göre deşarj boşluğundaki serbest elektronlar, iğne (iğne-plaka reaktörde) veya tele (tel-silindir reaktörde) uygulanan yüksek elektrik alanının etkisi altında hızlandırılmaktadır. Hızlandırılmış serbest elektronlar, iyonize olan ortamdaki moleküllerle de çarpışabilir, böylece üretilen daha fazla serbest elektron, elektron yığına (ışık hüzmesi ya da plazma kanalı) sebep olur ve suda bozunmaya yol açar. Genellikle pozitif bir DC voltajı uygulanır ve bu durumda serbest elektron yüksek gerilim elektroduna doğru çekilir. Serbest elektronların sürüklenmesi ışık hüzmesi başında pozitif bir yük bırakmaktadır, bu durum uygulanan elektrik alanı etkisini arttırmaktadır ve herhangi bir ikincil yığın elektronunu çekmektedir. Birincil yığın elektronları ile ikincil yığın elektronları birbirine karıştığı zaman, pozitif uzay yük ışık hüzmesi başında kalır ve ışık hüzmesi sonunda büyük ölçüde elektrik alan gücü artar. Bu yığının gelişimini daha çok desteklemektedir çünkü bu pozitif yükler ikincil yığınların yeni üretimi olan elektronları çekmektedirler ve bu şekilde ışık hüzmesi yayılmaktadır. Bu yüzden, çok uzun ışık hüzmesi kanalları pozitif polarite kullanıldığında  retilenilmektedir. Voltajın polaritesi tersine döndüğünde yani nokta katot olduğunda, noktadan (güçlü alan bölgesi) plaka elektroda (zayıf alan bölgesi)

doğru bir yığın gelişimi başlar. Birincil yığın kanalındaki pozitif uzay yükü ışık hüzmeleri sonunda elektrik alan gücünü azaltır, bu durum daha sonraki yığın gelişimi için olumsuzdur. Bu durumda, ışık hüzmeleri kanalları pozitif polarite için olana göre daha kısadır (Sun et al., 1997; Lukeš, 2001; Malik et al., 2001).

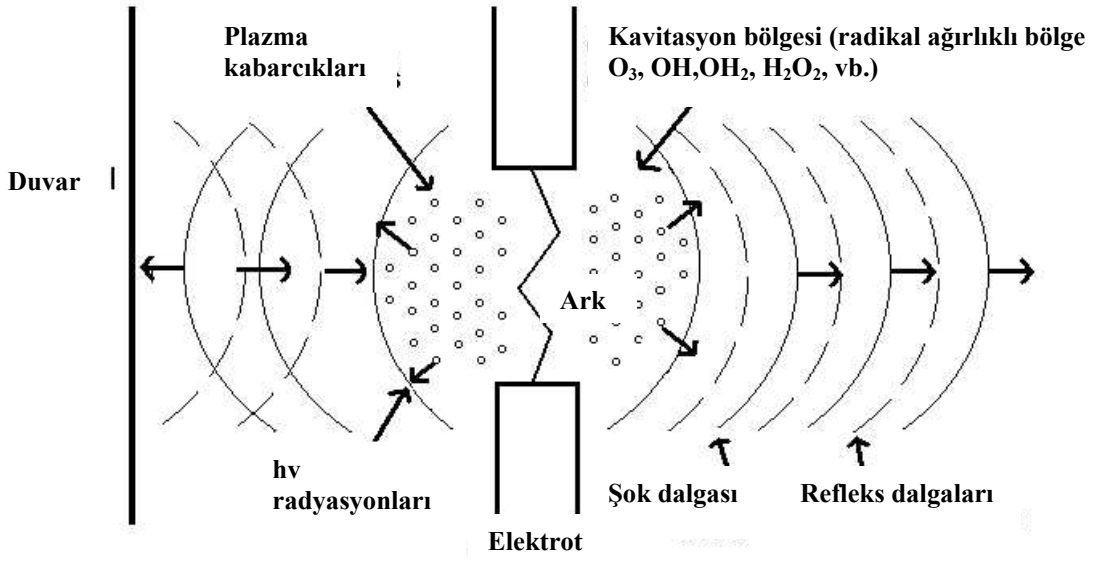
Termal teoride, yüksek elektrik alan bölgesindeki akımın, sıvının ısınması ve buharlaşmasına, kabarcıkların oluşmasına, sudaki ışık hüzmeleri deşarjının gaz fazında olana benzer bir tarzda kabarcık yoluyla yayılmasına sebep olduğu varsayılmıştır. Kuskova (1983, 1989), yüksek iletken bölgeler oluşturmak için elektrik alan yardımıyla suyun H^+ ve OH^- iyonlarına termal ayrılmasına dayalı bir model önermiş ve bu modelde iyonizasyon dalgası olarak ışık hüzmelerinin yayılmasını ifade etmiştir (Lukeš, 2001).

Lisitsyn vd. (1999b), ışık hüzmelerinin kanal ucunda suyun buharlaşması dolayısıyla yayıldığını savunmuşlardır. Işık hüzmeleri deşarjının ölçülen direncinin doğal suyunkinden çok daha düşük olduğu bulunmuştur ve bu, deiyonize ve musluk suyundaki ışık hüzmeleri hızının eşit olduğu gerçeği ile birleştiğinde, ön bozunma akımında sıvıdaki iyonizasyonun önemli rolünün kanıtı olarak alınmıştır. Buhar fazındaki (ama sıvı değil) proton hareketliliği ışık hüzmeleri yayılım hızını açıklamak için yeterlidir. Bu yüzden ışık hüzmelerinin fiziksel doğası gazdır (Lesaint and Gournay, 1994; Akiyama, 2000; Lukeš, 2001).

Ancak, sudaki yüksek voltaj darbeleri elektrik deşarjında meydana gelen deneysel sonuçların hepsini açıklayan ileri sürülmüş bir model yoktur.

2.8.3. Suda darbeleri elektrik deşarjları tarafından başlatılan prosesler

Genel olarak suda darbeleri yüksek voltaj deşarjları; yüksek elektrik alanı, yoğun ultraviyole radyasyon, aşırı basınç şok dalgaları ve özellikle suda çözünen kimyasal bileşikler ve biyolojik hücrelerde rol alan çeşitli reaktif kimyasal türlerin oluşumu gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileri başlatan plazma üretir (Şekil 2.4). Bu etkiler sıvı içinde farklı uygulama bölgelerinde çeşitli önemli rollere sahiptir ve katkılarının büyüklüğü kuvvetli bir şekilde deşarj enerjisine bağlıdır (Locke et al., in press; Lukeš, 2001).



Şekil 2. 4 Suda darbeli elektrik deşarjı (Dors, 2011)

2.8.3.1.Fiziksel prosesler

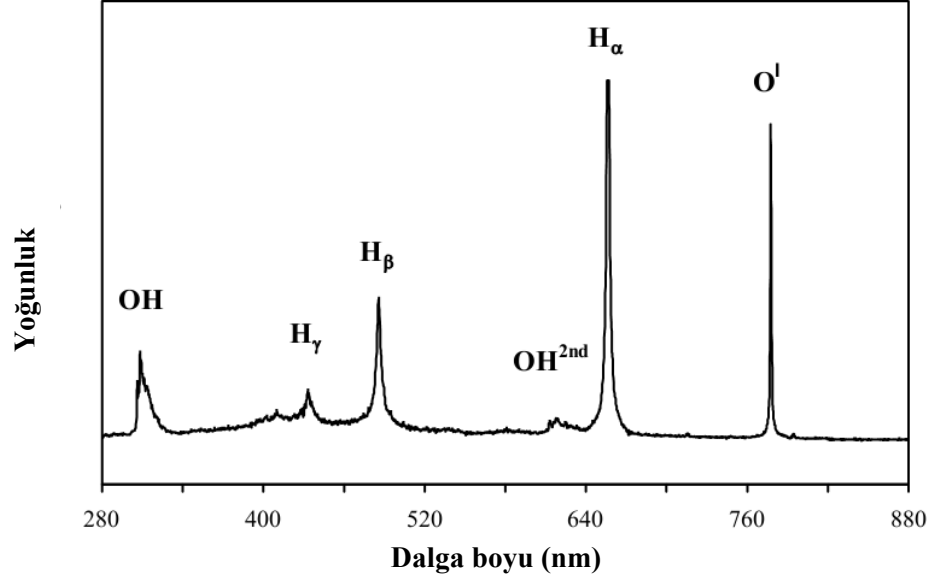
Lang vd. (1998), Sun vd. (1998), Willberg vd. (1996), darbe gücü ile deşarjlarda enerjinin büyük bir kısmı, geniş bir dalga boyu aralığında ışık yayan plazma kanalındaki yüksek bir sıcaklığın (on binlerce derece Kelvin) oluşumunda tüketilmektedir. Bu radyasyon fotoliz etkiye neden olabilir, su moleküllerinin ayrışması ve hidroksil radikallerinin oluşumuna yol açar. Ek olarak, etrafını saran suya karşı plazma kanalının genişlemesi, yüzlerce MPa üzerinde basınç ile yoğun bir şok dalgası üretir. Ortaya çıkan şok dalgasından dolayı elektrohidrolik kavitasyon ile pirolitik ve serbest radikal reaksiyonları tetiklenebilir. Plazma kanalı soğudukça, termal enerji etrafını çevreleyen suya aktarılır, bir buhar kabarcık oluşumu ile sonuçlanır. Buhar kabarcık içinde, sıcaklıklar ve basınçlar geçen süper kritik suyun oluşumu için yeterince yüksektir. Bu yüzden, bu tip deşarj ile organik bileşiklerin oksidatif bozunması özellikle ultraviyole fotoliz, elektrohidrolik kavitasyon ve süper kritik su oksidasyonuna dayandırılmıştır (Willberg et al., 1996; Lukeš, 2001).

2.8.3.2. Kimyasal prosesler

Darbeli ışık hüzmesi korona deşarjına benzeyen kW/ darbe gücü ile darbeli yüksek voltaj deşarjları, oksidasyon prosesleri için en önemli olan hidroksil radikal üretimine daha fazla yol açmaktadır (Lukeš, 2001).

2.8.3.2.1. Kimyasal reaktanların üretimi

Suya elektrik deşarj edildiğinde hidroksil, hidrojen ve oksijen radikallerinin üretimi emisyon optik spektroskopisi ile kanıtlanmıştır (Clements et al., 1987; Sato et al., 1996; Sun et. al., 1997; Šunka et al., 1999, Lukeš, 2001). Şekil 2.5.'te, 21 kV uygulanan voltaj için ölçülen $5 \mu\text{S m}^{-1}$ iletkenlikteki (distile suya 0.11 g/L NaH_2PO_4 eklenmiştir) suya daldırılmış düzlem geometri elektrotların her ikisi ile darbeli bir ışık hüzmesi korona deşarjından radikallerin emisyon spektrumlarının tipik bir örneğini göstermektedir (Šunka et al., 1999; Lukeš, 2001). Kısa dalga boyu bölgesinde pik nokta (309 nm) $\text{OH}\cdot$ radikalinden kaynaklanmaktadır. Görünür bölgedeki pik noktalar atomik hidrojen emisyon hatlarıdır: H_α (656.3 nm), H_β (486.1 nm) ve H_γ (434.0 nm). Kızılötesine yakın bölgede 771.1 nm'de pik noktası atomik oksijen emisyon hattıdır. 620 nm'deki pik nokta 309 nm'deki OH radikal hattının ikinci dalga boyudur (Lukeš, 2001).

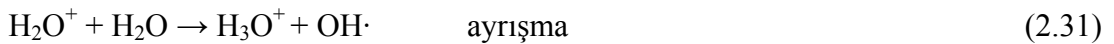
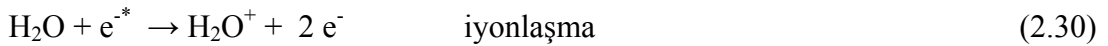
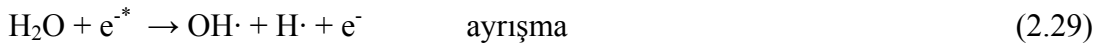


Şekil 2. 5 Düzlem elektrot sistemi ile sudaki darbeli ışık hüzmesi korona deşarjından emisyon spektrumu. Çözelti iletkenliği $5 \mu\text{S m}^{-1}$, $U= 21 \text{ kV}$, NaH_2PO_4 çözeltisi (Šunka et al., 1999; Lukeš, 2001)

Hidrojen peroksit oluşumu kimyasal metodlar ile belirlenmiştir (Clements et al., 1987; Joshi et al., 1995; Sun et al., 1997; Šunka et al., 1999; Lukeš, 2001). Ek olarak, ozon üretimi oksijen gazı deşarj bölgesi içinden kabarcıklandırıldığında kolorimetrik indigo boya metodu ile belirlenmiştir (Clements et al., 1987; Lukeš, 2001). İlk reaksiyon hızı sabitleri darbeli korona deşarjı ile hidroksil radikalleri ve hidrojen peroksitin oluşumu için Joshi vd. (1995), tarafından belirlenmiştir. Her iki hız sıfırlanmış ve reaksiyon hızı sabitlerinin uygulanan elektrik alanının büyüklüğüne bağlı olduğu bulunmuştur. Sun vd. (1997), radikal oluşumunda deşarj parametrelerinin etkileri üzerine çalışmışlardır. Darbe voltaj seviyesi, polarite ve sıvı iletkenliğinin $\text{OH}\cdot$ radikal emisyon yoğunluğunda büyük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. $\text{OH}\cdot$ radikal yoğunluğu; elektrodun eğrilik yarıçapının azalması ve darbe voltajının artması ile artmıştır. Hız artışı negatif polariteye göre pozitif polarite için daha hızlıdır. Radikal emisyon yoğunluğu; 1 ve $8 \mu\text{S m}^{-1}$ arasında iletkenliklerde maksimuma yaklaşmaktadır ve deşarj bölgesinde gaz kabarcıklaştırıldığında büyük ölçüde artmaktadır (Lukeš, 2001).

2.8.3.3. Reaksiyon mekanizması

Šunka vd. (1999), hızlı yükselen bir darbe voltajı ile enerji verilen ışık hüzmesi deşarjlarının suda termal olmayan plazmalar üretilmesi ile ışık hüzmesi deşarjı başında (1 MV cm^{-1}) yüksek bir elektrik alan ve yüksek enerjili elektronlar oluşturmuştur. Bu durum suyun ayrışma enerjisi (5.16 eV) ya da suyun iyonlaşma enerjisinin (12.62 eV) bile üzerindedir (Joshi et al., 1995; Lide, 1997; Lukeš, 2001). Bu yüzden sudaki darbeli korona deşarjının birincil kimyasal etkisinin, yüksek enerjili elektronlar ile su moleküllerinin iyonizasyonu ve/veya ayrışması sonucu hidroksil ve hidrojen radikallerinin üretimi olduğu varsayılmaktadır. Proses suyun uyarılmasını, ayrışmasını ve iyonizasyonunu içerdiğinden, reaksiyon mekanizması; arıtılmış maddenin uyarılması ve iyonizasyonu yoluyla radikaller ve moleküler türler üreten γ radyasyonu, elektron ışını radyasyonu, darbe radyoliz ve fotokimyasal prosesler gibi radyolitik proseslerle benzer olabilir (Spinks and Woods, 1976; Joshi et al., 1995; Getoff, 1996; Zona et al., 1999; Lukeš, 2001). Bu sistemlerde $\text{OH}\cdot$ ve $\text{H}\cdot$ radikali oluşturan mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu varsayılır (Hochanadel, 1952; Spinks and Woods, 1976; Lukeš, 2001):



* yüksek bir enerji durumunu göstermektedir. Işık hüzmesi başında elektronların enerji dağılımına bağlı olabilen bu radikaller ya H_2 ve H_2O_2 moleküllerinin üretimini oluşturmak için birbirleriyle reaksiyona girerler ya da birbirlerinden uzakta dağılmış halde çözünenlerle reaksiyona girebilirler (Hochanadel, 1952; Spinks and Woods, 1976; Lukeš, 2001).





Sistem aynı anda meydana gelen iki ayrışma reaksiyonundan oluşmaktadır (Hochanadel, 1952; Joshi et al., 1995; Lukeš, 2001):



Bu nedenle, suda darbeleri korona deşarjı tarafından başlatılan ana reaksiyonların (2.35) ve (2.36) olduğu varsayılır. Burada k_{OH} ve $k_{H_2O_2}$ (2.35) ve (2.36) reaksiyon hızı sabitleridir halbuki, hidrojen peroksit ve hidrojenin sadece yukarıda gösterilen (Denklem 2.32 ve 2.33) inter radikal reaksiyonlar tarafından oluşturulmadığına inanılmaktadır. Çünkü su konsantrasyonu hemen hemen sabit kalır, (2.35) ve (2.36) reaksiyonlarının sıfırıncı dereceden olduğu kabul edilmiştir (Joshi et al., 1995; Lukeš, 2001). Böylece, hidroksil radikal ve hidrojen peroksitin oluşum hızı aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = k_{OH} \quad (2.37)$$

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = k_{H_2O_2} \quad (2.38)$$

(2.37) ve (2.38) denklemlerinin reaksiyon süresi t ile birleşimi verilmiştir:

$$c_{OH, t} = k_{OH} t \quad (2.39)$$

$$c_{H_2O_2, t} = k_{H_2O_2} t \quad (2.40)$$

(2.35) ve (2.36) reaksiyonları yanında suda darbeleri korona deşarjı çok kompleks bir dizi kimyasal reaksiyon içerir. Radikal ve moleküler ürünlerin yanı sıra Joshi vd. (1995), tarafından darbeleri korona deşarjı ile sulu elektron (e_{aq}^-) oluşumu önerilmektedir. Fakat, su arıtımı için elektrik deşarjının uygulama açısından, $OH\cdot$ radikali ve hidrojen peroksit en önemli türlerdir (Lukeš, 2001).

2.8.3.3.1. OH• radikal reaksiyonları

OH• radikalleri halen su arıtma teknolojisinde uygulanan ileri oksidasyon proseslerini kontrol eden anahtar oksidanlardır. Çoğu organik ve birçok inorganik bileşikler ile reaksiyona girer (Lukeš, 2001).

2.8.3.3.2. OH• radikal reaksiyon türleri

İnorganik ve organik bileşikler ile hidroksil radikallerinin reaksiyon mekanizmaları üç farklı sınıfa ayrılabilir (Sangster, 1971; Von Sonntag et al., 1997; Lukeš, 2001):

~ Hidrojen atomunun ayrılması



~ Çift (üçlü) bağa elektrofilik eklenmesi



~ Elektron transferi



OH• radikali; H₂O ve bir anorganik radikal (R•) ürünü oluşturmak için doymuş alifatik hidrokarbonlar ve alkoller ile reaksiyona girecektir (Denklem 2.41). Olefinler ya da aromatik hidrokarbonlar durumunda OH• radikali α-C atomunda bir hidroksil radikal grup ile bir C-merkezli radikalın oluşumu için C=C çift bağlı organik bileşiğe eklenir (Denklem 2.42). Bir organik substrat tarafından hidroksil radikallerinin hidroksit anyonlarına indirgenmesi (Denklem 2.43) durumunda, hidrojen ayırma veya elektrofilik ekleme reaksiyonları çoklu halojen yer değiştirme veya yapısal engelleme ile desteklenmeyebilir.

Bu tür reaksiyonlar sonucu oluşan organik radikaller eğer mevcutsa oksin radikallerine dönüşebilen reaktif organoperoksil radikallerini (ROO•) oluşturmak üzere hızlı bir şekilde bir oksijen molekülü ekleyebilir. Daha sonraki reaksiyonlar

çoğu zaman, çözünmüş oksijen ve hidroperoksil radikallerinin oluşumu, hidrojen peroksit ve peroksil ve peroksit serileri, aldehitler, asitler, vs. tarafından bir H atomunun ayrılmasına yol açar. Radikal reaksiyon dizileri radikal-radikal kombinasyonları ve kimyasal tepkimeler ile son olarak sonlandırılır. Farklı radikallerin birçok çeşidi arasındaki bu tür reaksiyonlar farklı tiplerde ürün oluşum miktarını ve birçok parametreye olan bağımlılığı arttırır (Lukeš, 2001).

2.8.3.3.3. OH· radikal reaksiyonları için hız kanunu

Bir substrat molekülü M ile OH· radikali arasındaki reaksiyon OH· radikal atak mekanizması türü dikkate alınmadan formüle edilebilir:



Tüm birincil OH· reaksiyonları hem OH· hem de substrat molekülü konsantrasyonunda birinci derecedir. Dolayısıyla hız kanunu aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_{\text{OH},M} c_{\text{OH}} c_M \quad (2.45)$$

Burada $k_{\text{OH},M}$ bir substrat bileşiği M ile reaksiyonu için OH·'ın ikinci derece hız sabitidir.

Bir substrat bileşiğinin konsantrasyonunun hidroksil radikalının kararlı durum konsantrasyonundan daha büyük olduğu (yani $c_M \gg c_{\text{OH}}$) ve c_M 'nin reaksiyon sırasında önemli ölçüde değişmediği varsayılırsa, OH· radikali ve bir substrat molekülü olan M arasındaki reaksiyon kinetiği, ikinci dereceden “pseudo birinci derece” reaksiyon kinetiğine basitleştirilebilir:

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_0 c_M \quad (2.46)$$

Burada “pseudo birinci derece” reaksiyonu için birinci derece hız sabiti verilmiştir:

$$k_0 = k_{OH,M} c_{OH} \quad (2.47)$$

Bir toplu-tip ya da tapa-akış reaktörü durumunda reaksiyon süresi denklemi entegrasyonu:

$$-\ln \frac{c_{M,t}}{c_{M,0}} = k_0 t \quad (2.48)$$

ya da eşdeğeri:

$$c_{M,t} = c_{M,0} \exp (-k_0 t) \quad (2.49)$$

Burada 0 ve t sürelerinde substrat bileşiğinin konsantrasyonu $c_{M,0}$ ve $c_{M,t}$ 'dir, k_0 birinci derece sabitidir ve t arıtma süresidir. Eğer $\ln (c_{M,t})$, t'ye karşı çizilirse denklem (2.48) doğrusal bir grafik vermektedir. Bu nedenle grafikteki çizginin eğiminden birinci derece hız sabiti elde edilebilmektedir (Hoigné, 1997; Hoigné, 1998; Lukeš, 2001).

2.9. Darbeli Yüksek Gerilimli Elektrik Deşarjı Teknolojisi İle Yapılan Çalışmalar

Baskı ve boyama sektöründeki gelişme ile gittikçe boyanan atıksuların çevreye deşarj edilmesi insan hayatını tehdit etmektedir ve boyalar anti-fotoliz, anti-oksidasyon ve anti-biyolojik bozunmayı değiştirmektedir. Bu yüzden atıksulardan boya giderimi büyük bir çevresel problem olmaktadır (Ghezzer et al., 2007). Son on yılda hidroksil radikallerin üretimine dayanan ileri oksidasyon prosesleri (AOPs) etkin biçimde birçok organik kirletici için uygulanmıştır (Clements et al., 1987; Lee et al., 2006). İleri oksidasyon prosesleri arasında darbeli deşarj, atıksudan boyaların renk giderimi için uygulanabilir yeni bir metoddur.

Darbeli deşarjda; aşırı basınçlı şok dalgası, güçlü ultraviyole radyasyonu, güçlü elektrik alanı, oksijen kabarcığı ile ozon üretimi ve çeşitli aktif türlerin üretimini içeren kimyasal ve fiziksel proseslerin direk ya da dolaylı olarak organik kirleticilerin bozunması için birlikte aynı anda hareket ettiği düşünülmektedir (Sun et

al., 2000; Sun et al., 2006; Locke et al., 2006). Deşarj ile üretilen OH radikalleri organik kirleticilerin bozunmasında önemli rol oynamaktadır. Çünkü OH radikali 402.8MJ/mol enerjisi ile çok güçlü seçici olmayan oksidandır, C-C, C-H, C-N, C-O, N-H v.b. bağları yok edebilir (Gao et al., 2007).

Suya uygulanan DYGED tekniği kimyasal, fotokimyasal, ultrasonik ve elektrik prosesinin kombinasyonu olarak ifade edilebilir. DYGED prosesinde elektrik deşarjı ve deşarj edilen reaktörün yapısı önemli parametrelerdendir. DC kaynağından üretilen yüksek gerilimli elektrik deşarjı, güçlü bir elektrik alanı oluşturmak, buradaki enerjiyi korumak ve plazma oluşumu için çok kısa zamanda ve dar bir aralıkta gerçekleşmelidir (Shi et al., 2009). Darbeli korona (corona) deşarjı uygulamasında metal elektrot korozyonu ve düşük giriş çözeltisi iletkenliği ihtiyacı gibi hala çözülecek bazı problemler mevcuttur.

Sato vd. (2005), deşarj elektrodu olarak küçük delikli bir seramik tüpe dikdörtgen paslanmaz bir çelik göz koymuştur. Deşarj seramik tüpteki deşarj elektrodunda başlatılarak ve seramik tüpteki küçük delikler boyunca eklenen gaza eşlik ederek çözeltiye verilmiştir (Sato et al., 2005; Li et al., 2007). Bu yolla deşarj, elektrodun reaksiyon çözeltisiyle temas etmemesini sağlamıştır, deşarj elektrot korozyonu böylece azaltılmıştır.

Zhang vd. (2007), boya ve yemek endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan ticari sentetik bir azo boya olan amaranthın giderimini incelenmişlerdir. Gaz akış hızı, çözelti iletkenliği, darbe tekrarlama frekansı v.b. gibi çeşitli parametrelerin etkileri, giderim kinetiği açısından araştırılmıştır. Deney sonuçları, 0.75 m³/h akış hızı ve 50 kV voltaj şartlarında 30 dakika plazma arıtımı sonucu 24 mg/L boya konsantrasyonundaki sulu çözeltinin %81.24 oranında renk giderimi elde edilmiştir. Plazma reaktöründeki amaranthın giderim reaksiyonu pseudo birinci derece reaksiyondur. Giderim hız sabiti (k); uygulanan voltajın, darbe tekrarlama frekansının ve gaz akış hızının artmasıyla artmaktadır. Fakat, uygulanan voltaj 50kV'un üzerinde olduğunda ve daha da arttırıldığında k sabitinin artış hızı düşmektedir. Ayrıca, çözelti iletkenliği 200'den 1481 µS/cm'ye arttırıldığında k sabiti hızlı bir şekilde düşmektedir. Çözelti pH'ı 10'un üzerinde olduğunda giderim reaksiyonunun hız sabiti yüksek olmaktadır(k=0.0269 dk⁻¹). pH'ın düşmesiyle hız

sabiti düşmektedir ve pH 5 olduğunda minimuma yaklaşmaktadır ($k=0.01603 \text{ dk}^{-1}$) ve sonra pH 3.07'ye düştüğünde 0.02105 dk^{-1} 'e artmaktadır. Giriş toplam organik karbonun % 15'i sadece 120 dk non-termal plazma arıtımı ile giderilmiştir.

Zhang vd. (2009), deşarjı, 2 plaka elektrot arasında takılı bir izolasyon plakasının iğne deliğinde kurmuşlardır. Deşarj ile metil oranj renk gideriminin karakteristiği araştırılmıştır. Deneme sonuçları en yüksek voltaj, titreşim sıklığı, ilk çözelti iletkenliği ve gaz türünün önemli ölçüde metil oranjın renk giderim hızını etkilediğini göstermiştir. Metil oranj çözeltisinin renk giderim hızı; pik voltajın ve titreşim sıklığının artması ve giriş çözelti iletkenliğinin azalması ile arttırılmıştır. Metil oranj çözeltisi farklı gaz kabarcıkları ile arıtıldığında, farklı renk giderim hızları elde edilmiştir ve renk giderim hızları sırasıyla; oksijen> hava> azot bulunmuştur. Yüksek voltaj titreşimli deşarjın metal elektrot yerine izolasyon tabakasında üretilmesiyle elektrotlar korunabilmiştir ve metal elektrot korozyonu önlenmiştir. Yüksek çözelti iletkenliğinde bile oluşan deşarj endüstriyel atıksuların arıtımı için uygundur. Metil oranj plazma kanalında üretilen aktif türler ile renksizleştirilmiştir.

Zhang vd. (2010), metil oranj giderimi için darbeli deşarj reaktöründe titanyum dioksit yüklü aktif karbon fiberin (ACF/TiO₂) uygulanmasını araştırmışlardır. Çeşitli faktörlerin uygulanabilirliği ve ACF/TiO₂ ve darbeli deşarjın kombine arıtımında ACF/TiO₂'nin etkisi incelenmiştir. ACF/TiO₂ adsorpsiyonu ve ACF/TiO₂ fotokatalizi ile kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) giderimi artmıştır. ACF/TiO₂'nin birleşik arıtmada tekrar rejenere edilebildiği görülmüştür. Çözelti iletkenliğinin, MO çözeltisinden KOI gideriminde büyük etkisi varken, giriş pH değerinin ise küçük bir etkisi bulunmuştur. Giriş çözeltisinin pH'ı 6.1, iletkenliği 20µS/cm tutularak, darbeli deşarj kullanılmadan 15 dakikada MO'nun ACF/TiO₂'deki adsorpsiyonu % 61,3'e yaklaşmıştır. Darbeli deşarj tek kullanıldığında MO giderimi aynı şartlarda % 63 olmuştur. Fakat kombin sistem kullanıldığında giderim oranı % 98.2 bulunmuştur. MO mineralizasyonunu belirlemek için, KOI giderimi incelenmiştir. Darbeli deşarj tek kullanıldığında KOI giderimi % 56.7 iken kombin sistemde % 92.5'e yaklaşmıştır. Darbeli deşarj arıtımı tek kullanıldığında deşarj reaktörünün enerji verimi 5.60 g/kW.h elde edilmiştir. Kombin arıtmada ise enerji verimi 8.86 g/kW.h bulunmuştur. Darbeli deşarjın tek kullanılması ile kombin arıtma karşılaştırıldığında,

enerji verimi kombin arıtmada %58.2 artmaktadır. pH 6.1’de sabit tutularak KOI gideriminde iletkenliğin etkisi gözlemlendiğinde çözelti iletkenliğinin artmasıyla giderimin azaldığı görülmüştür. İletkenlik 10-80 μ S/cm aralığında iken maksimum KOI giderim verimine yaklaşılmıştır. İyonik dayanıklılık arttıkça ozon çözünürlüğü azalmaktır ve büyük ölçüde oksidasyonu etkilemektedir. Kombin arıtmada giriş çözelti pH değerinin etkisi, pH 4-10 aralığında incelenmiştir. Çeşitli pH değerlerinde adsorpsiyonda küçük bir etki meydana gelmiştir. Sonuç olarak, ACF/TiO₂, asidik ve bazik ortamların her ikisinde de MO çözeltisinde oldukça hızlı adsorpsiyon göstermiştir. 12 dakika arıtmada pH 10’da iken, pH 4’e göre daha düşük KOI giderimi olmuştur fakat tepkime sonunda KOI giderimi hemen hemen eşit bulunmuştur.

Zhang vd. (2011), organik kirleticilerin bozunma verimini ve granül aktif karbonun (GAC) katalizini darbeli ışık hüzmeleri deşarjı kombine arıtımı için araştırmışlardır. Deney sonuçları bozunma hızının gözle görülür derecede arttığını ve kombine arıtmada hızın %22 arttığını göstermiştir. Bu durum kombine arıtmada sinerjik etki oluşturulabildiğini göstermektedir. Darbeleri deşarjda doymuş GAC ile %12.3 bozunma hızı artırılabilir. Verilerin analizi, rejenere GAC’un bu proseste elde edildiğini göstermiştir. H₂O₂ ilavesi ile sinerjik etki artmıştır. Ayrıca, aynı zamanda GAC’un rejenere edilmesinde yardımcı olmuştur. 5g/L yıkanmış GAC ile metil oranj giderimi 15 dakikada %55,8 sağlanmaktadır. GAC kullanılmadan 46 kV darbeli ışık hüzmeleri deşarjı ile aynı sürede metil oranjın bozunması %72,6 olmuştur. 46 kV darbeli ışık hüzmeleri deşarjı ile 5g/L yıkanmış GAC birlikte kullanıldığında, bozunma hızı büyük ölçüde artarak % 94.46’ya ulaşmıştır. Kombine arıtmada adsorpsiyon katkısını azaltmak için reaktöre doymuş GAC eklenmiştir. 46 kV darbeli ışık hüzmeleri deşarjı ve 5g/L doymuş GAC birlikte kullanıldığında 15 dakikada giderim verimi %16,7, sadece 5g/L doymuş GAC kullanıldığında ise arıtma verimi %12.3 bulunmuştur. 5 g/L yıkanmış GAC ile 46 kV darbeli ışık hüzmeleri elektrik deşarjı kombin arıtımına H₂O₂ eklenmesiyle 15 dakikada metil oranj giderimi %98.4 olmuştur. Aynı şekilde 5 g/L doymuş GAC ile darbeli ışık hüzmeleri deşarjın kombin arıtımına H₂O₂ eklenmesiyle arıtım %89.9 sağlanmıştır. H₂O₂ ilavesiyle adsorpsiyon oranı %8.5 artmıştır. Dolayısıyla H₂O₂’in GAC rejenerasyonuna yardımcı olduğu görülmüştür.

Bian vd. (2008), ozon, hidrojen peroksit ve hidroksil radikal gibi aktif türlerin verimlerini yeni bir deşarj reaktöründe tamamen arttırmışlardır. Reaktörde hidrojen radikalının orijinal oluşum hızı $2.27 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bulunmuştur. Tipik kütle transferi iyi sağlandığı için suda daha yüksek ozon konsantrasyonu elde edilmiştir. Hidrojen peroksitin çözünmesinin hızlı olması hidroksil radikalının oluşumunu desteklemektedir. p- klorofenol (4-CP) giderim hızı arttırılmıştır. Çoğu sıvıya aktarılan ozon ve deşarj ile üretilen hidrojen peroksit 4-CP'nin bozunma prosesi için kullanılmıştır. 4-CP 36 dk deşarj yapılarak yaklaşık % 97 oranında giderilmiştir. Formik, asetik, oksalik, propanoik ve maleik asit gibi organik asitler üretilmiştir ve serbest klorür iyonları bozunma prosesinde serbest bırakılmıştır. Organik asitlerin oluşumu ile pH düşmüştür ve iletkenlik artmıştır. 36 dakikada formik, asetik, oksalik, propanoik ve maleik asitin verimleri sırasıyla 0.61, 0.34, 0.024, 0.13 ve 0.032 mmol L^{-1} bulunmuştur.

Pokryvailo vd. (2005), su yüzeyinde korona (CAW) reaktör ve aerosol reaktör kullanılarak yüksek fenol giderim verimi elde etmişlerdir. Böylece bir takım biyolojik olarak bozunamayan atıksular için ileri biyolojik bozunmanın mümkün olduğu dereceye BOI/KOI oranı arttırılmıştır. Katalizör ile kombine edilen darbeli korona; toluen, stiren ve kötü kokulu bileşenler tarafından kirletilen gaz akımlarını temizlemiştir. Toluenin % 99 oranından daha fazla azalması sağlanmıştır ve çok yüksek koku giderim verimi elde edilmiştir. Projenin ikinci fazı için yüksek güçlü darbe üretici dizayn edilmiştir. Bir basınç aşaması; 60 kV, bir reaktörün sahip olduğu yaklaşık olarak 100Ω deşarj iç direncine karşı 3 J titreşim, 500 Hz kadar darbe tekrarlama frekansında (PRF), yükseliş süresi 15 ns (nanosaniye) ve bekleme süresi 100 ns oluşumu için yeterli bulunmuştur. Büyütülen sistemler analiz edilmiştir. Bu sistemlerde su arıtımının tahmini fiyatının $50 \text{ m}^3/\text{sa}$ için 2 €/m^3 olduğu bulunmuştur. Sudaki organik atıkların yakılması 500 €/m^3 'e ya da kirlenmeye bağlı olarak daha fazlasına mal olabilmektedir bu yüzden darbeli korona su arıtım teknolojisi son derece rekabetçi hale gelmiştir.

Yang vd. (2009), doğrudan yüksek voltaj deşarjı kullanarak sudaki fenolün bozunmasını araştırılmışlardır. Oksijen giriş basıncı, oksijen debisi, toprak elektrot çapı ve giriş pH'ını içeren bazı faktörlerin etkilerine fenol giderim hızı üzerinde çalışmışlardır. Daha yüksek oksijen basıncı ve alkalın durumu prosesin ayrışmasını

arttırmaktadır. 29 mm toprak elektrot iç çapı, 60 mL/dk oksijen debisi şartları altında 180 dk deşarj arıtımından sonra giderim oranının % 90'a yaklaştığı bulunmuştur.

Njatawidjaja vd. (2005), elektrostatik olarak üretilen sulu boya çözeltisinin ince damlacıklarını, boyaların renk giderimi için bir darbeli ışık hüzmesi korona deşarj bölgesine vermişlerdir. Kullandıkları reaktör elektrostatik atomizasyon bölümü ve reaksiyon bölümü olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Elektrostatik atomizasyon bölümünde nozüle pozitif DC voltajı uygulandığında çok sayıda ince damlacıklar üretilmiştir ve onların püskürtme açısı negatif voltaj durumundan daha geniş olmuştur. Renk giderim verimi, uygulanan darbe voltajın artmasıyla artırılmıştır. Chicago sky blue'nun, gaz fazında darbeli akım oluşturan korona deşarj ile üretilen aktif türler sayesinde reaksiyon bölümünde verimli bir şekilde renk giderimi olmuştur. Electrostatik atomizasyon ve korona kombinasyonu, sadece atomizasyon ve korona kombinasyonu karşılaştırıldığında prosesin üçüncü döngüsünde elektrostatik atomizasyon ve korona renk giderim verimi %100'e yaklaşıırken, atomizasyon ve korona kombinasyonu ile renk giderim verimi %70 civarında bulunmuştur. Renk giderim verimi açısından atomizasyon voltajı 6 kV'ta sabit tutularak darbe voltajları karşılaştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında dördüncü proses döngüsünde %100'e yakın en yüksek verim 18 kV'ta, yaklaşık % 90 verim 16 kV'ta ve yaklaşık %50 verim 14 kV'ta elde edilmiştir. Darbe voltajı 16 kV'ta, atomizasyon voltajı 6 kV'ta sabit tutulmuştur ve reaktöre çeşitli gazlar verilerek Chicago sky blue'nun renk giderimi incelenmiştir. En yüksek verim sırasıyla oksijen, hava, argon ve azot'ta elde edilmiştir.

Bian vd. (2009), gaz kabarcığındaki azotu, darbeli yüksek voltaj deşarj ile doğrudan suya sabitlemişlerdir. Deşarj oluştuğunda azot, aktif N türlerine sulu kimyasal proseste yer almak için ayrıştırılmıştır. Nitröz asit (HNO_2) ilk olarak üretilmiştir, sonra nitrik asite (HNO_3) dönüştürülmüştür. HNO_2 ve HNO_3 oluşumu ile sıvının pH'ı düşmüştür. pH'taki düşüş HNO_2 'den HNO_3 'e dönüşümü hızlandırmıştır, böylece ilk başta NO_2^- konsantrasyonunda bir artma olmuştur ve dönüm noktasından sonra bir azalma meydana gelmiştir. Saf suda azot kabarcığı ile azot tutma hızı, hava kabarcığından daha fazla bulunmuştur. 30 dk deşarj ile son ürün olarak HNO_2 , HNO_3 'e dönüştürülmüştür. Hava kabarcığı ile HNO_3 konsantrasyonu 1.96 mmol.L^{-1}

ve saf azot kabarcığı ile 2.34 mmol.L⁻¹ bulunmuştur. Enerji verimleri ise sırasıyla 2.08 x 10⁻⁹ ve 2.48 x 10⁻⁹ mol.J⁻¹'dir.

Yin vd. (2009), suda darbeli yüksek voltaj deşarj bağlantılı iç elektroliz (PHVDCIE) sistemi ile 4-klorofenol (4-CP) giderimi geliştirmişlerdir. Deşarj ile oluşan hidrojen peroksit tek deşarj sisteminde 4-CP bozunması için az miktarda kullanılmaktadır, fakat PHVDCIE sisteminde hidrojen peroksitin çoğu Fe²⁺ üretimi için hidroksil radikallerin oluşumunda kullanılabilir. Fe²⁺ hücre reaksiyonunda üretilmektedir ve Fenton reaksiyonu boyunca hidrojen peroksit ile reaksiyona girebilmektedir. Hidrojen peroksit oluşum hızı PHVDCIE reaksiyonunda artırılmıştır. Oluşum hızı, oksijen kabarcığı ile 5.28 x10⁻⁷ mol L⁻¹ s⁻¹'dir fakat tek deşarj sisteminde 1.49 x10⁻⁷ mol L⁻¹ s⁻¹'dir. Hidroksil radikal verimindeki artışla 4-CP giderimi hızlanmıştır. PHVDCIE sisteminde 4-CP bozunması pH 3.0'te daha fazladır, daha az giderim pH 11.0'de olmuştur çünkü iç elektroliz reaksiyonları bir asit çözeltisinde güçlendirilmiştir ve daha fazla demir iyonu hidroksil radikal oluşumu için Fenton reaksiyonunu başlatmak için üretilmiştir. 4-CP giderim verimi PHVDCIE sisteminde 36 dakika deşarj ile % 90'dan daha fazla artmıştır. 4-CP bozunmasının artmasıyla formik, asetik, oksalik asit gibi daha fazla ara ürün üretilmiştir.

Sato (2008), suda iki çeşit fiziksel proses oluşturan yüksek voltaj darbesini, yani, (a) paralel elektrot konfigürasyonunda darbeli elektrik alan (PEF) ve (b) yoğun bir elektrik alan ile su fazında bir darbeli deşarj tarafından plazma üretimini kullanmıştır. PEF termal olmayan prosesin sıvı gıdalardaki bakterilerin inaktivasyonu için uygulanabilir olduğunu ve sualtı plazmanın sadece sudaki organik maddelerin ayrıştırılması için değil aynı zamanda atıksuyun biyolojik arıtımı için uygulanabilir olduğunu bulmuştur.

Sugiarto vd. (2002), suda darbeli ışık hüzmeleri korona deşarjı ile kompleks organik boyaların bozunmasını halka silindir elektrot geometri sistemi kullanılarak araştırmıştır. Elde edilen sonuçlar renk giderim veriminin çözeltinin giriş pH'ına bağlı olduğunu ve düşük giriş pH'ı değerinde renk giderim oranının daha yüksek olduğunu göstermiştir. Çünkü, pH 7'den daha yüksek olduğunda hidroksil radikaller seçici olmamaktadırlar ve karbonat iyonlarıyla kolayca reaksiyona girmektedirler.

Böylece oksidasyon prosesinin verimini düşürmektedirler. Karbonatlar oksidasyon prosesleri esnasında organik maddelerin bozunması boyunca üretilmektedir. Hidrojen peroksit eklenmesi durumunda, renk giderim oranı plazma deşarj kanallarında hidrojen peroksitin foto-ayrışması ile oluşan hidroksil radikaller ile boyanın reaksiyonu sonucu artmıştır. Hidrojen peroksitin giriş konsantrasyonu ve uygulanan voltaj sırasıyla 8.8×10^{-4} mol/L ve 20 kV'tur. Boya çözeltisine hidrojen peroksit eklendiğinde renk giderim hızı artmaktadır. Renk giderim oranı 3.5 giriş pH'ı ile çözeltiye hidrojen peroksit eklendiğinde çok daha hızlıdır. Renk giderimi üzerine elektrot konfigürasyonunun etkisi halka elektrotların sayısı artırılarak araştırılmıştır. Halka sayısı iki olduğunda deşarjın başlaması gecikmiştir. Başlamanın gecikmesi termal etkilerin ve elektrolizin, deşarjın başlamasına katkıda bulunabildiğini göstermektedir. Reaktörde tek halka olması durumunda, voltaj uygulandığında, elektrik alanı halka ve silindir elektrot arasında oluşmaktadır. Tek halka ile aynı voltaj uygulanırsa, elektrik alan yoğunluğu iki halka için tek halkaya göre daha düşük olmaktadır. Bu yüzden, iki halka durumunda ışık hüzmeleri deşarj üretmek için daha yüksek voltaja ihtiyacın olduğu tespit edilmiştir. İki halkalı reaktörün sudaki ışık hüzmeleri plazma kanalları ile dolu daha büyük bir hacim sayesinde renk giderimi için tek halkalıdan daha verimli olduğu bulunmuştur.

Sugiarto vd. (2003), kirlenmiş sudaki iğne-düzlem elektrotlar arasında darbeli deşarj plazma ile organik boyaların bozunmasını üç deşarj yönteminde araştırmışlardır: (i) ışık hüzmeleri, (ii) ark, (iii) ark-ışık hüzmeleri karışık yöntem. Darbeli deşarj plazma arıtımı esnasında renk giderim oranının giriş pH değerlerine bağlı olduğu bulunmuştur. Çeşitli darbeli deşarj plazma yöntemleri kullanılarak, farklı giriş pH değerleri ile sulu Chicago Sky Blue'nun renk giderim verimi test edilmiştir. Her bir plazma deşarj yönteminin giriş pH'ları 3.5, 7.5, 10.3; iletkenliği 100 μ S/cm alınmıştır. Özellikle ışık hüzmeleri deşarj yöntemi durumunda daha asidik şartlar kullanıldığında renk giderim oranı artmaktadır. pH 10.3'e göre, pH 3.5 değerinde renk giderim oranının üç kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Ark, ark-ışık hüzmeleri deşarj ile renk giderim prosesi esnasında giriş pH'ının küçük bir etkisi vardır. Bu durum, şok-dalgası ve ultraviyole radyasyon gibi fiziksel etkilerin oksidasyon prosesinde önemli bir rol oynayabileceği anlamına gelmektedir. H_2O_2 içeren çözeltilerin renk giderim verimlerindeki önemli artış hidroksil radikal konsantrasyonundaki artışa dayandırılabilir. Plazma kanalı etrafındaki suda

H₂O₂ molekülleri ultraviyole ışık foto-ayrışması ile üretilebilmektedir. Kullanılan üç maddenin (Chicago sky blue, methyl orange, rhodamine B) 0,01 g/L giriş konsantrasyonunda 100 dakika arıtmadan sonra renk giderim faktörünün %95 değerine yaklaştığı görülmüştür. Çözeltideki giriş boya konsantrasyonu renk giderim oranını büyük ölçüde etkilemektedir. Çeşitli darbe deşarj yöntemleri ile Rhodamine B'nin renk giderim hızındaki farklılıklar kayda değerdir. Yüksek yoğunlukta ultraviyole radyasyonla tanımlanan ark ve ark-ışık hüzmesi karışık deşarj yöntemleri durumunda renk giderim oranlarının, düşük yoğunlukta ultraviyole radyasyon ile tanımlanan ışık hüzmesi deşarjları durumundakine göre daha etkili olduğu bulunmuştur.

Sun vd. (1999), sulu çözeltilerde bir iğne plaka elektrod geometrisine titreşimli yüksek voltaj uygulanarak, fenol ve onun yan ürünlerinin giderim karakteristiklerine deneysel olarak çalışmışlardır. Sulu çözeltideki organik kirleticilerin titreşimli akım oluşturan korona deşarjı ile verimli bir şekilde yok edilebileceği ve gaz enjeksiyonunun organik bileşik giderimini etkilediği tespit edilmiştir. Fenol giderimi için yan ürünler belirlenmiştir. Arıtma prosesi boyunca titreşimli voltaj deşarjı ile üretilen ana ara ürünler hidrokinon, pirokatekol, 1,4-benzokinon olarak bulunmuştur. Bekleme süresi arttırıldığında bu ara ürünler gözden kaybolmuştur. Arıtılan fenol çözeltisinin toplam karbon içeriği analiz edilerek, oksijen verilmediği zaman % 83 toplam organik karbon giderimi olmuştur, oksijen verildiği zaman ise % 86 giderim verimi elde edilmiştir. Bir absorpsiyon metoduyla gaz fazda yayılan karbon dioksit ölçülmüştür. Bu araştırma çözeltideki organik bileşiklerin ışık hüzmesi korona deşarjı ile bozundurulabildiğini göstermiştir. Fenol gibi tehlikeli organik bileşikler, ışık hüzmesi korona deşarjı ile bozunabilmektedir. Tehlikeli organik bileşiklerin giderim verimi, oksijen gazı ya da inert gaz reaksiyon alanına enjekte edildiğinde ve en yüksek oksijen kabarcığı varlığında büyük oranda artmaktadır. Yan ürünlerin reaksiyonu fenol için belirlenmiştir. Toplam karbonun %75'i karbondioksit dönüşmüştür.

Loeffler vd. (2001), bir atıksu arıtma tesisinin biyolojik çamurundaki mikroorganizma hücrelerinin giderimine titreşimli elektrik alanları kullanılarak çalışılmışlardır. Çamurun çürümesi ile bu mekanik giderimin metan üretimini arttırması mümkün bulunmuştur. Elektrikli arıtılan çamurda biyolojik aktivitelerin

ciddi azalması görülmüştür. Teorik düşüncelere göre bu analiz bu azalmanın bakterinin dış şeklinin elektroporasyonunun sonucu olabileceğini göstermektedir. Bu fikir filtrasyondan sonra suyun bir kısmında çözünülebilir organik maddenin artmasıyla doğrulanmıştır

Hao vd. (2009), HNO_3 oksidasyonu, N_2 termal arıtımı ve sulu non-termal plazma arıtımı kullanılarak elde edilen farklı dokusal ve yüzey kimyası özelliklerine sahip aktif karbonlar (ACs) üzerinde; sulu çözeltide darbeli deşarj plazma prosesi kullanılarak toksik organik kirletici paraklorofenolün (4-CP) bozunmasındaki davranışlarını analiz etmek için çalışılmışlardır. Her çözelti pH'ında, 0.5 g/L dozaj ile 50-110 μm çap aralığında N_2 ısıtılmalı AC; 4-CP giderimi için enerji verimliliğinde belirgin bir artış sağladığı kadar 4-CP bozunmasında da kayda değer ölçüde destek sağlamıştır. Plazma-arıtmalı AC'nin katalitik yeteneğinde; darbeli non-termal plazma deşarjı (PDP) ile uyarılmış kimyasal ve fiziksel eylemlerin biraz olumsuz etki oluşturabildiği gözlemlenmiştir. 4-CP'ü güçlü bir adsorplama yeteneğine sahip N_2 ısıtılmalı AC yüzeyinde 4-CP'ün sinerjik bozunması üzerine yapılan matematiksel modelleme AC yüzeyindeki H_2O_2 ve O_3 ayrışması için yüksek katalitik aktiviteyi de kapsamaktadır. Sonuçta, özellikle OH radikaller olmak üzere fazla miktarda reaktif türler oluşmaktadır. Dolayısıyla, 4-CP giderimi için bozunma hızı ve PDP enerji verimliliği artmıştır. Çalışmada darbeli yüksek voltaj gücü sağlanmıştır ve yeni bir hibrit sıvı-gaz fazından elektriksel reaktör kullanılmıştır. Güç kaynağı çalıştırıldığında, AC sıvı solüsyona eklenmiştir. Karışımın giriş çözelti iletkenliği 0.1 mol/L KCl çözeltisi ve 0.01 mol/L NaOH çözeltisi ile ayarlanmıştır. 4-CP giderimi için çeşitli şekilde modifiye edilen AC'ler için PDP kullanılarak ve PDP kullanılmadan deneyler yapılmıştır. Orijinal aktif karbon kullanıldığında 4-CP'ün doğrudan adsorpsiyonu ile 42 dakikada %30 giderim verimi sağlanmıştır. Diğer AC tipleri kullanıldığında giderim verimleri de yaklaşık aynı çıkmıştır. AC'lar ile PDP'nin kullanımı sonucu 4-CP giderimi hızlanmıştır ve aynı sürede yaklaşık %100 verim elde edilmiştir. AC ile PDP'nin birlikte kullanımı sonucu, AC'da 4-CP organik bileşiği sulu fazdan katı-sıvı ara fazına hızlı bir şekilde geçmektedir, o zaman konsantre 4-CP; AC yüzeyinde H_2O_2 ve O_3 'ün katalitik ayrışmasından üretilen OH· radikalleri ile seri bir şekilde okside olmaktadır.

Sun vd. (2012), atıksudan giderilecek hedef nesne olarak metil oranj boyasını kullanmışlardır. Çoklu iğne reaktörü, parametre optimizasyonu ve bozunma mekanizmasını içeren MO renksizleştirilmesi üzerine araştırma yapılmıştır. MO azo boyası su yüzeyinde plazma ile etkili bir şekilde bozunmuştur. Renksizleştirme hızı; arıtma süresinin, tepe geriliminin ve darbe frekansının artması ile artmıştır. Metil oranjın renksizleşme hızı reaktöre uygulanan gazlardan etkilenmektedir (oksijen>hava>argon>nitrojen) ve enerji verimi 0.45 g/kWh elde edilmiştir. Deney boyunca, 22, 26 ve 30 kV voltaj uygulanmıştır. Darbe frekansı 50 Hz, MO çözeltisi iletkenliği 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve arıtma süresi 3, 6, 9, 12 ve 15 dakikaya ayarlanmıştır. Voltaj arttıkça MO giderimi artmaktadır. Voltaj arttırıldığında; ortalama elektrik alan gücü ve elektrotlar arasındaki plazma kanalları sayısı artmaktadır. Güçlü deşarj ve daha fazla aktif türlerin üretimine ve güçlü ultraviyole ışığına yol açmaktadır. Özellikle voltaj arttırıldığında, gaz fazındaki ozon konsantrasyonu artmaktadır. Arıtma süresi arttıkça MO giderimi artmaktadır. İlk 3 dakikada giderim verimi hızlı bir şekilde artmıştır fakat 3. dakikadan sonra artış yavaşlamıştır. 30 kV voltaj uygulandığında 3. dakikada arıtım yaklaşık %50 gerçekleşmişken, 15. dakikada %80'e ulaşmıştır. 500-3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ çözelti iletkenlikleri arasında arıtım incelenmiştir. En yüksek MO giderim verimi 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ giriş iletkenliğinde elde edilmiştir. İğne elektrot ile su yüzeyi arasındaki mesafe 1-10 mm aralığında incelenmiştir, MO çözeltisinin giderim hızı %84.3'ten %70.3'e düşmüştür. Bu sebeple aralık 1 mm seçilmiştir. Toprak elektrot ve su yüzeyi arasındaki mesafenin etkisi incelendiğinde mesafe arttıkça MO giderim hızı artmıştır. Bu sebeple mesafe 28 mm seçilmiştir. İğne elektrot sayısı arttırıldığında, MO çözeltisinin renk giderim hızı etkili bir şekilde artmıştır. İğne elektrotların sayısı arttıkça iğnelerin arasındaki mesafe azalmaktadır. İğne elektrot sayısı 24 adet seçildiğinde ve aradaki boşluk 7.5 mm olduğunda renk giderim hızı en yüksek olmuştur. Argonun iyonizasyon enerjisi nitrojenden daha düşüktür, bu yüzden daha kolay iyonize olur. Yüksek enerji elektronları; argon gazı kullanıldığında gaz faz darbeleri deşarj ile üretilebilmektedir. Plazmada üretilen yüksek enerji elektronları su molekülleri ile çarpışarak daha fazla hidroksil radikal ve hidrojen atomları üretmektedirler. Bu sebeple argonun renk giderim hızı nitrojenden daha yüksektir. Oksijen gazı ya da hava kullanıldığında, yüksek konsantrasyonda ozon üretilmektedir ve ozon suda çözülerek daha fazla hidroksil radikal ve ilave aktif maddeler üretmektedir(Al-Qaradawi and Salman, 2002). Bu yüzden MO giderim hızı

oksijen kullanıldığında en yüksektir ($k_{\text{oksijen}}=1.38 \times 10^{-1} \text{dk}^{-1}$, $k_{\text{hava}}=1.14 \times 10^{-1} \text{dk}^{-1}$, $k_{\text{argon}}=3.09 \times 10^{-2} \text{dk}^{-1}$, $k_{\text{nitrojen}}=2.51 \times 10^{-2} \text{dk}^{-1}$).

Baroch vd. (2008), nispeten düşük deşarj voltajlarında arıtmanın etkinleştirilmesi ile atıksu arıtımında yeni bir olanak sağlayan su altında bir plazma kaynağının geliştirilmesi üzerine çalışılmışlardır. Bu amaçla, telden tele elektrot konfigürasyonuna dayalı gaz kabarcıklı ve gaz kabarcıksız olmak üzere iki sistem dizayn edilmiştir. Her iki sistem; yüksek frekanslı iki kutuplu bir DC darbe güç kaynağı kullanılarak işletilmiştir. Üretilen plazmanın özellikleri; elektrik ve optik emisyon spektroskopi metodları ile incelenmiştir. Daha sonra, sulu çözeltideki organik boyanın gideriminde ön testler ve aktif türlerin üretiminin tespiti gerçekleştirilmiştir. $500 \mu\text{S/cm}$ 'den daha yüksek iletkenlikte deşarj kontak voltajı kabarcıklı sistemle karşılaştırıldığında kabarcıksız sisteme göre daha düşük bulunmuştur. $500 \mu\text{S/cm}$ 'den daha düşük iletkenlikte kabarcıklanma daha önemli bir rol oynamaktadır ve $50 \mu\text{S/cm}$ 'ye kadar çok düşük iletkenlikte deşarj arkı etkinleştirilebilmektedir. Muhtemelen hava kabarcıklarının çevrelemesi yüzünden elektrot yüzey alanının etkisinin azalması (su elektrolizinin düşmesi) ve ayrıca plazma kanalının ateşlemesi için elektrotlar arasında yaratılan termal kanalın soğuması bu etkiye neden olmaktadır. Plazma deşarjı uygulanan belirli voltajda ateşleme için mümkündür ve akım değeri iyonik akım ve deşarj akımı olmak üzere iki bileşenden oluşur. İyonik akım suyun elektrolizinin bir sonucu olarak küçük kabarcık oluşumu için esas sorumlu iken, deşarj akımı uygun koşullara yaklaşıldığında ateşlenen plazma deşarjı ile aktif türlerin oluşumundan sorumludur. Ancak, eğer uygulanan voltaj ateşleme voltajının altındaysa, deşarj oluşmaz ve sadece kabarcıklar üretilir. Elektrik deşarjı üretimini optimize etmek ve iyonik çarpışmaların sebep olduğu güç kayıplarının minimize edilmesi için, plazma arıtım prosesi nedeniyle çözeltiye verilen termal yükün karakterize edilmesi önemlidir. Bu amaçla, çözeltinin sıcaklığının artmasında deşarj parametrelerinin (darbelerin frekans ve periyodu) etkisi araştırılmıştır. Çözelti giriş sıcaklığı 20°C 'ye ayarlanmıştır ve 30 s arıtmadan sonra sıcaklık değişimi meydana gelmiştir. Akım değişim değerine karşılık sıcaklık değeri de değişmektedir. 3 ana deşarj biçimi gözlemlenmiştir: (i) bir deşarj durma fonksiyonu olarak çözeltinin termal yükü $T_{\text{off}}=0-100 \mu\text{s}$ için sıvıya yüksek termal yükleme ile kararlı ve çok yoğun bir deşarj, (ii) $T_{\text{off}}=100-200 \mu\text{s}$ aralığında nispeten düşük termal yükleme ile yoğun ve kararlı bir deşarj, (iii)

$T_{off} > 200 \mu s$ düşük termal yükleme ile zayıf ve az kararlı deşarj. Sonuçlara göre, arıtılan sulu çözeltilerin sıcaklığında önemli bir değişim olmaksızın belirli darbe şartlarında kararlı bir plazma deşarjı başarılmıştır. T_{off} süresinin kısaltılmasıyla hidrojen peroksit üretiminin önemli bir şekilde arttığı görülmüştür. Kabarcıksız sistem kullanılarak FITC organik boyasının yüksek bir bozunma hızı sağlanmıştır.

Shen vd. (2008), hızlı elektrik teşhisleri ve yüksek voltaj darbeleri elektrik deşarjı ile metil oranj giderimi için elektrik devrelerinin gelişimini incelemiştir. Elektromanyetik radyasyonu gidermek için, çeşitli etkin metodlar üzerinde çalışılmıştır. RG 218 koaksiyel kablo; yüksek voltaj darbelerini iletmek için ortak iletim hatları yerine kullanılmıştır. Paralel çoklu hatlar elektromanyetik girişimi engellemek için topraklanmıştır ve ayrıca, elektrik devresi endüktansını düşürmek için ve iletim sistemindeki enerji kayıplarını azaltmak için darbe hızı arttırılmıştır. Enerji dağılımı hesabındaki bir hatanın sebep olduğu akım propları ve voltaj bant aralığındaki değişim problemi; aynı değerde voltaj ve akım ölçümlerinin bant aralıkları düşürülerek önlenmektedir. Gerçek deşarj akımı; toplam akımdan kapasitif akım çıkarılarak elde edilmektedir. Reaktörde darbe başına elde edilen enerji; teşhisler ve elektrik devresinin geliştirilmesinin öncesi ve sonrasında sırasıyla 15.5 mJ ve 26.8 mJ bulunmuştur. Yüksek voltaj darbeleri elektrik deşarjı ile kirleticilerin bozunması için ekonomik faktörlerin hesaba katılması gerekmektedir. Giriş enerjisi arıtma süresiyle ilişkili bulunmuştur çünkü arıtma süresi her bir deşarjdaki enerji toplamıdır ve toplam arıtma süresi 30 dakikadır. Darbeleri elektrik deşarjının, 50 mg/L MO çözeltisini teşhislerin ve elektrik devresinin (gelişimden önce 183 J/mL giriş enerji yoğunluğu olan) gelişiminden sonra 110 J/mL giriş enerji yoğunluğuyla %75 oranında bozundurduğu gözlemlenmiştir. Teşhislerin ve elektrik devresinin gelişiminin öncesi ve sonrasında darbeleri elektrik deşarjı ile MO bozunmasının enerji verimi sırasıyla 1.34×10^{-9} ve 1.95×10^{-9} mol/J bulunmuştur ve enerji verimi %45 artmıştır. Gelişim sonrasında farklı pik voltajlarda darbeleri elektrik deşarjı ile MO giderimi araştırılmıştır. Darbe frekansı 300 Hz, sıcaklık 15 C, iletkenlik 50 $\mu S/cm$, MO konsantrasyonu 50 mg/L, $d = 18$ mm şartları altında 16, 20 ve 24 kV pik voltaj uygulandığında, darbe başına dağıtılan enerji sırasıyla 74.4, 105.6 ve 149.6 mJ ve enerji verimleri 0.748×10^{-9} , 0.909×10^{-9} ve 1.04×10^{-9} mol/J elde edilmiştir.

Wang vd. (2006), bir çoklu iğne-plaka yüksek voltaj darbeleri korona deşarj sistemi kullanılarak azo boyanın (asit oranj 7, AO7) giderim verimini araştırmışlardır. Deşarj sisteminin pik darbe voltajı ve darbe frekansı, boya çözeltisinin giriş pH'ı ve elektrik iletkenliği, iğne elektrot dağılım şekli ve boyalı atık suyun giderim hızında gaz akış hızını içeren birkaç parametrenin etkisi gözden geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, çoklu iğne-plaka elektrot ile darbeleri deşarj sisteminin verimli bir biçimde azo boyalı atıksuyu kontrol altında tuttuğu görülmüştür. Uygulanan pik darbe voltajın ve darbe frekansının artmasıyla renk giderim hızı artmıştır. Renk giderimi asidik çözeltide daha verimli bulunmuştur. Asit oranj çözeltisinin renk giderim verimine gaz akış hızının etkisi çalışıldığında, yedi-iğne-plaka deşarj sistemi kullanılarak daha iyi bir renk giderim verimi oluşmuştur. Elektrik alan enerjisi ile ilgili faktörleri değerlendirmek için, uygulanan darbe voltajı ve darbe frekansı test boyunca değiştirilmiştir. 24, 26, 28 ve 30 kV uygulanan farklı pik darbe voltajları ve 25, 50 ve 75 Hz darbe frekanslarının sonuçları karşılaştırılmıştır. Farklı voltajların uygulanması durumunda 10 mg/L asit oranj çözeltisinin 60 dakika arıtımı sonucu, renk giderimi %8.8'den %56.1'e yükselmiştir. En yüksek verimin elde edildiği 30 kV voltaj sabit tutularak darbe frekansları karşılaştırılmıştır. 75 Hz darbe frekansı uygulandığında %94.8 oranında en yüksek renk giderim hızı elde edilmiştir. Darbe frekansının 25 Hz'den 75 Hz'e çıkarılması sonucu verim %61.7 artmıştır. pH 4 (asidik) , pH 6.4 (nötr) ve pH 10 (bazik) değerleri için yapılan deneyler sonucu, 10 mg/L AO7 çözeltisinin 60 dakika sonunda renk giderim verimi en yüksek pH 4'te %86.7 bulunmuştur. 10, 50, 100, 200 ve 400 μ S/cm farklı giriş çözelti elektrik iletkenlikleri için deneyler yapılmıştır ve renk giderim hızı farklı elektrik iletkenliği olan çözeltilerde belirgin bir değişim göstermemiştir. Reaktörde farklı anot iğne dağılımlarının renk giderim hızını etkilediği görülmüştür. İki anot dağılım biçimi için AO7'nin renk giderim hızında gaz kabarcık hızının etkisi araştırılmıştır. 5 L/dk ve 10 L/dk gaz kabarcık hızı 4 iğneli ve 7 iğneli anot sistemler için denenmiştir. 10 L/dk gaz kabarcık hızı verilen ve 7 iğneli anot sistemin kombine kullanımı sonucu yaklaşık %80 oranında en yüksek verim elde edilmiştir.

Kargı vd. (2010), anaerobik çamur atığından hidrojen gazı üretiminde uygulanan DC voltajın etkilerini incelemişlerdir. DC güç kaynağı ve alüminyum elektrotlar kullanılarak hidrojen gazı üretimi için anaerobik çamur atığı, farklı DC voltajlarına (0,5-5 V) tabi tutulmuştur. En yüksek kümülatif hidrojen üretimi (2775 mL), günlük

hidrojen gazı oluşumu (686,7 mL/dk), hidrojen verimi (96 mL H₂ g⁻¹ KOI) ve gaz fazında yüzde hidrojen (%94,3); 2 V DC voltajı ile elde edilmiştir. Enerji dönüşüm verimi (H₂ enerji/elektrik enerjisi) 2V DC voltaj uygulanmasıyla en yüksek seviyeye ulaşmıştır (%74). Voltaj uygulanmadığı taktirde kontrol deneyleri yapıldığında, çamur verimi KOI giderimi ile hemen hemen aynı seviyede olmuştur; fakat hidrojen gazı üretilmemiştir. Çamura göre karşılaştırıldığında; suya voltaj uygulanması sonucu daha düşük hidrojen gazı üretimi olmuştur. Bu da suyun elektrolizinin daha ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, hidrojen gazı üretmek için DC akımı ile sağlanan elektronlar ile tepkimeye giren serbest hidrojen iyonları ve KOI'yi uzaklaştıran aktif hücreler tarafından çamurun doğal olarak çürüdüğünü göstermektedir. Atık çamurun elektrolizinden hidrojen gazı üretiminin yüksek enerji verimliliği ile hızlı ve etkili bir yöntem olduğu bulunmuştur.

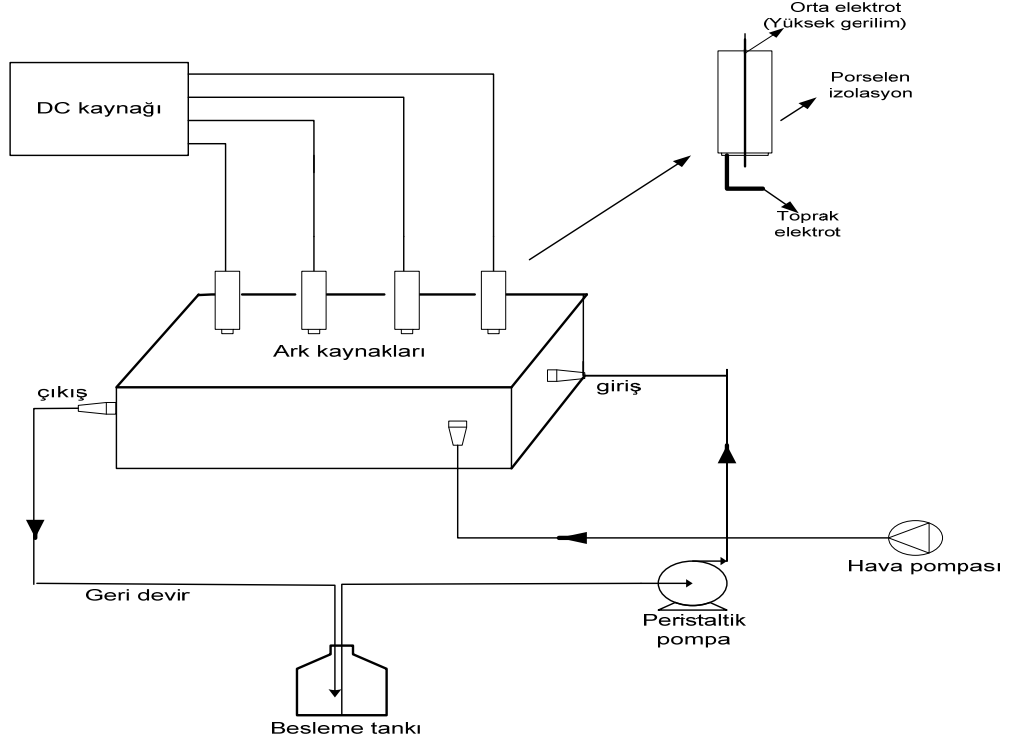
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Darbeli yüksek gerilimli elektrik deşarj (DYGED) reaktörü

Çalışmada 180 cm³ hacimli paslanmaz çelikten imal ettirilen reaktör DYGED reaktörü olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan reaktörün uzunluğu, genişliği ve yüksekliği sırasıyla 15 cm x 3 cm x 4 cm'dir.

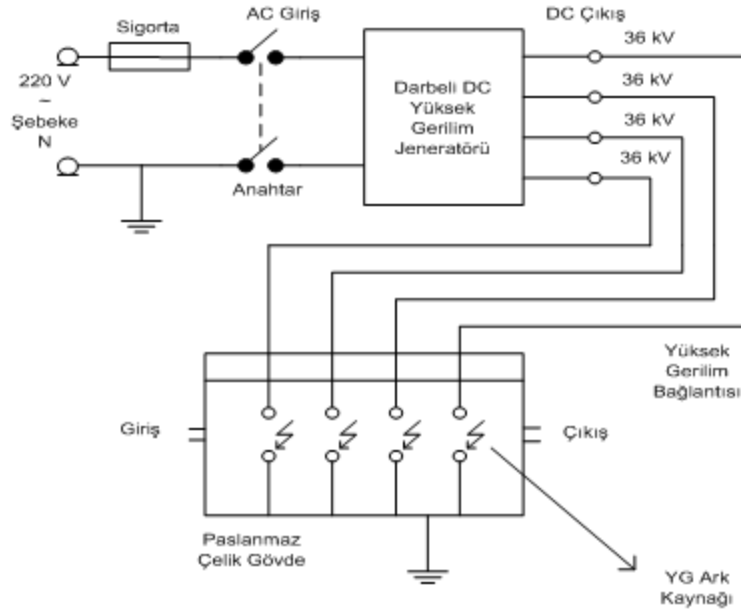
Çözeltinin darbeli elektrik deşarjı ile arıtımı, nokta-plaka elektrot sistemi ile sağlanmıştır. Dört adet paslanmaz çelik iğne elektrot, reaktörün üstünden reaktöre monte edilmiştir. Söz konusu elektrotlar darbeli yüksek voltaj üreten güç transformatörüne bağlanmıştır. Toprak elektrotlar ise yüksek voltaj elektrodunun karşısına gelecek şekilde reaktöre bağlanmış ve toprağa verilmiştir. İğne elektrot ve toprak elektrot arasındaki mesafe 2 mm'dir. Çözelti içinde homojen bir karışım sağlamak için tankın altına manyetik karıştırıcı yerleştirilmiş ve homojen bir karışım sağlanmıştır. Reaktör boyunca çözelti peristaltik pompa yardımıyla sirküle edilmekte ve çözelti sıcaklığı kontrol edilmektedir. Çalışma sisteminin şematik diyagramı Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 1. Çalışma sisteminin şematik diyagramı

3.1.2. Yüksek gerilim deşarj düzeneğinin oluşturulması

Darbeli yüksek voltaj deşarj sistemi diyagramı Şekil 3.2.'de verilmiştir. Çalışmada 4 kademedeki yüksek gerilim verebilen bir güç jeneratörü kullanılmıştır. Dönüşümlü iki kıvılcım aralığı (buji tırnak aralığı) anahtarları ile sağlanan darbeli yüksek voltaj gücü, yüksek voltaj darbesi üretmek için kullanılmıştır. Tam dalga doğrultucu ile alternatif akımı (AC) doğru akıma (DC) çevirmek için bir diyot serisi kullanılmıştır ve bir DC yüksek voltaj üreticisi oluşmuştur. Voltaj ve darbe frekansı sırasıyla 0-36 kV ve 0-70 Hz aralığındadır.

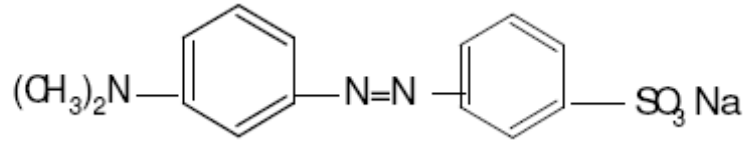


Şekil 3. 2 Darbeli yüksek gerilim akım şeması

3.1.3. Çalışmada kullanılan boyar maddeler

Metil oranj (Acid Orange 52):

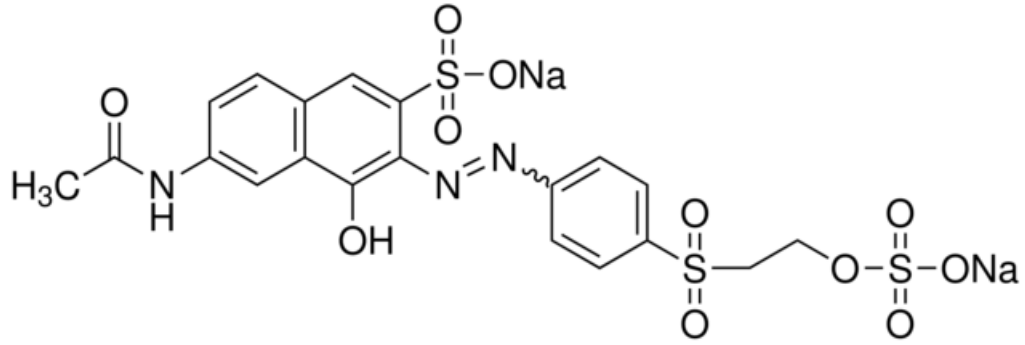
Metil oranj (MO) helianthine B, Orange III, Gold orange and Tropaeolin D olarak da bilinir. Kimyada, güçlü asitler ile zayıf bazların titrasyonunda bir indikatör olarak kullanılır. MO pH=3.1'de kırmızıdan, pH=4.4'de turuncu-sarıya değişir (Rahway NJ, 1968). MO'nın molekül ağırlığı 327.33 g/mol ve kimyasal formülü $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$ ve yapısı Şekil 3.3'te gösterilmiştir. MO sulfonic ($-SO_3^-$) grubundandır ve suda çözünen anyonik bir boyar maddedir. Bu nedenle su içinde yüksek çözünürlüğe sahiptir (Rashed and El-Amin, 2007). Model çözelti olarak MO boyasının seçilmesinin nedeni biyolojik olarak parçalanması zor olan anyonik bir azo boyası olmasıdır. Şekil 3.3.'te metil oranjin kimyasal yapısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3. 3. Metil oranj (MO)'ın yapısı

Remazol oranj (Reactive orange):

Genelde pamuklu kumaş boyamasında kullanılan Vinylsulphone reaktif azo boyasıdır. Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturur (www.sigmaaldrich.com, 2013; Zanonı, 2003). Molekül ağırlığı, 617.54 g/mol ve kimyasal formülü $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$ ve yapısı Şekil 3.4'teki gibidir.



Şekil 3. 4. Remazol oranj (RO)'ın yapısı

3.1.4. Analitik metotlar

3.1.4.1. pH, sıcaklık ve iletkenlik ölçümü

Deneysel çalışmalarda pH ölçümleri WTW marka pH metre kullanılarak elektrometrik metota (Standard Metot 4500-H+) göre ölçülmüştür (Eaton, 2005). Giriş çözeltisinin ilk pH değeri H_2SO_4 (0.1 mol/l) ve NaOH (0.1 mol/l) kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır. Çalışmalarda iletkenlik ölçümleri standard metot 2510B'ye göre (Eaton, 2005) HQ40d multi analiz test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Çözeltinin ilk iletkenlik değeri ise KCl çözeltisi eklenerek elde edilmiştir. Çözeltinin sıcaklığı ise digital termometre ile ölçülmüştür.

3.1.4.2. TOK (toplam organik karbon)

Örneklerin TOK ölçümleri yüksek sıcaklıkta yanma (Standart Metot 5310B) metoduna göre yapılmıştır. Toplam organik karbon için TOC-V_{CPH} (Shimadzu) cihazında alanlar tayin edilmiştir. Şekil 3.5.'te toplam organik karbon ölçüm cihazı verilmiştir.



Şekil 3. 5. Toplam organik karbon ölçümü

3.1.4.3. Renk giderimi

Renk giderme işleminin incelenmesi amacıyla boyar maddelerin seyreltik çözeltileri hazırlanarak spektrofotometre cihazı (Pharmacia Biotech – Novaspec®II) ile absorbans değerlerinin en yüksek ölçüldüğü dalga boyları belirlenmiştir. Böylece tüm deneyler için çözelti tarafından absorblanmayan ışığın yoğunluğu tespit edilerek çözelti içeriğindeki aranan metil oranj ve remazol oranj miktarı hakkında kantitatif bilgi edinilebilmiştir.

Her bir boyar madde için belirlenen “kalibrasyon doğru denklemi”nden yola çıkılarak konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen renk giderme işlemine ait konsantrasyonların “%” olarak saptanmasında, aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$\text{Konsantrasyon(\%)} = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

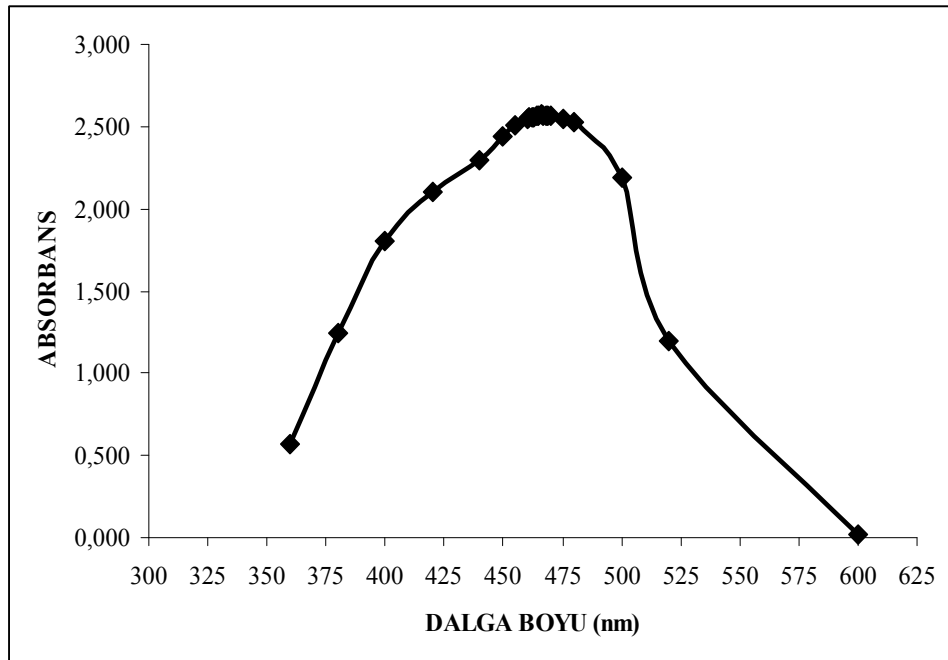
C_0 = başlangıç konsantrasyonu (ppm)

C_n =belirli zaman aralıklarında işlem gören çözeltiden alınan numunelerin konsantrasyonu (ppm)

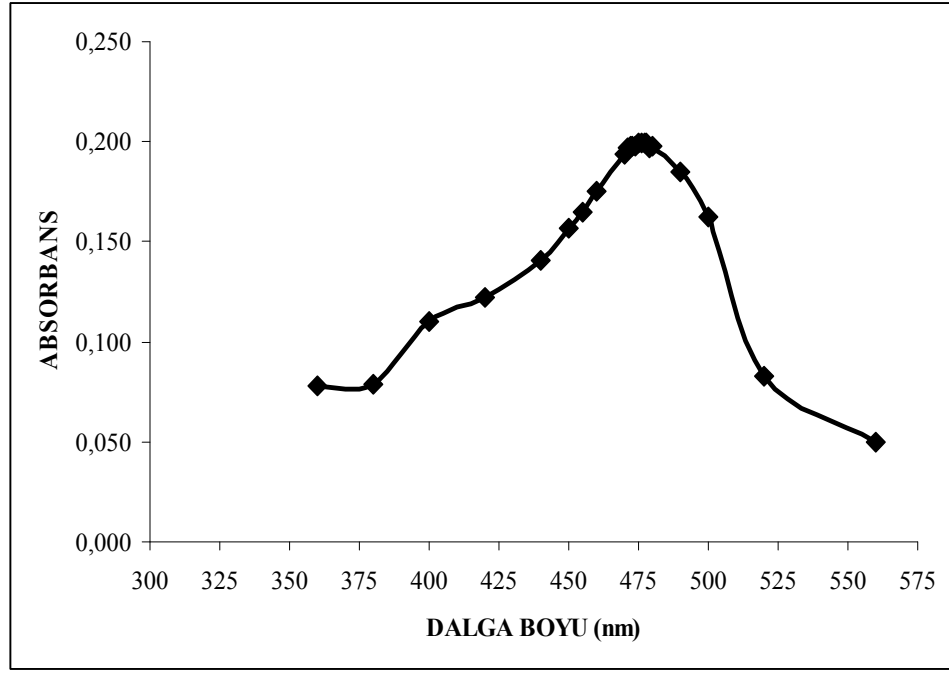
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Metil Oranj ve Remazol Oranj İçin Dalga Boylarının Tespiti

Hazırlanan metil oranj ve remazol oranj çözeltilerinden geçirilen ve çözelti tarafından absorplanmayan ışığın yoğunluğu tespit edilerek çözelti içindeki maddenin miktarı hakkında bilgi edinmek için ilk etapta optimum spektrum aralığının bulunması gerekmektedir. Bu sebeple spektrofotometre cihazı ile metil oranj ve remazol oranj çözeltileri için farklı dalga boylarında absorbans değerleri ölçülmüştür ve maksimum absorbans veren dalga boyu boyar maddelerin dalga boyu olarak seçilmiştir. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2. MO ve RO için dalga boyu ve absorbans değerlerini göstermektedir. Grafiklerden de görüleceği üzere 50 ppm metil oranj çözeltisinin en yüksek absorbans değeri 466 nm dalga boyunda, 10 ppm remazol oranj çözeltisinin en yüksek absorbans değeri ise 476 nm dalga boyunda bulunmuştur.



Şekil 4. 1. 50 ppm konsantrasyonunda metil oranj çözeltisinin dalga boyu-absorbans grafiği

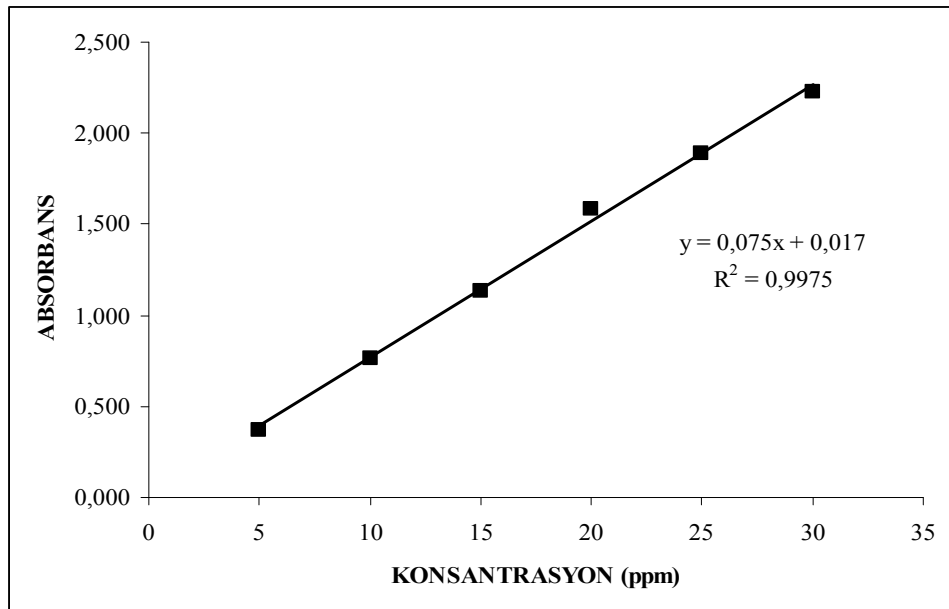
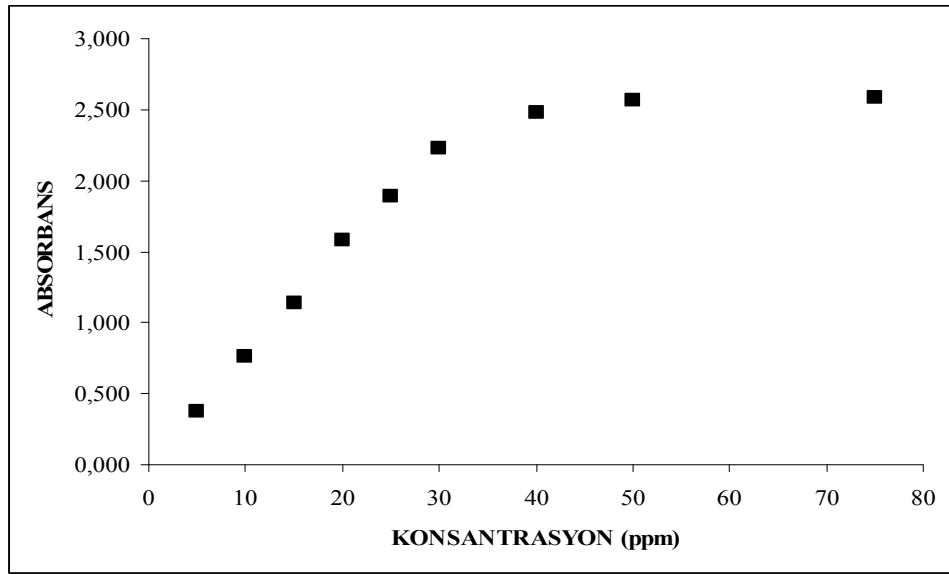


Şekil 4. 2. 10 ppm konsantrasyonunda remazol oranj çözeltisinin dalga boyu-absorbans grafiği

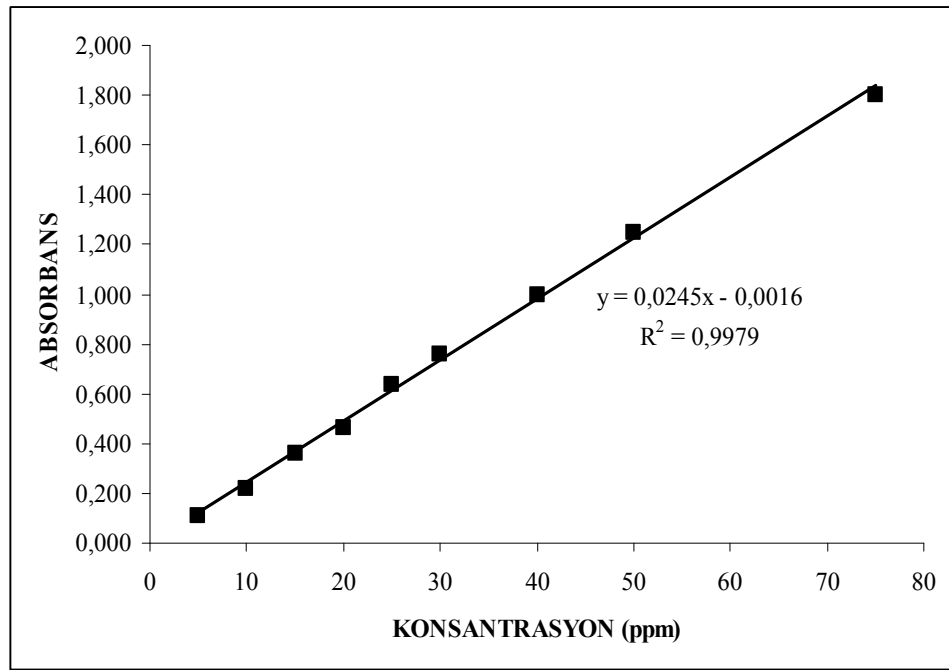
4.2. Metil Oranj ve Remazol Oranj İçin Kalibrasyon Eğrileri

Konsantrasyon - absorbans grafiğinin belirlenmesi için 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L metil oranj ve remazol oranj çözeltileri hazırlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerin metil oranj için 466 nm, remazol oranj için 476 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur. Konsantrasyon ve absorbans değerlerinin kesişme noktaları birleştirilerek her iki boyar madde için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrilerinin doğrusal olması gerekmektedir. Bu sebeple metil oranj için okunan absorbans değerlerinin lineer kısmı ele alınarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu sayede bulunan kalibrasyon denklemleri ile metil oranj ve remazol oranj için okunan herhangi bir absorbans değerine karşı numunedeki aranan madde miktarı tespit edilebilmektedir. Oluşturulan standart kalibrasyon grafikleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4. 3. Metil oranj konsantrasyon-absorbans eğrisi



Şekil 4. 4. Remazol oranj konsantrasyon-absorbans eğrisi

4.3. Metil Oranj ve Remazol Oranj Boyar Maddelerinin Hazırlanması

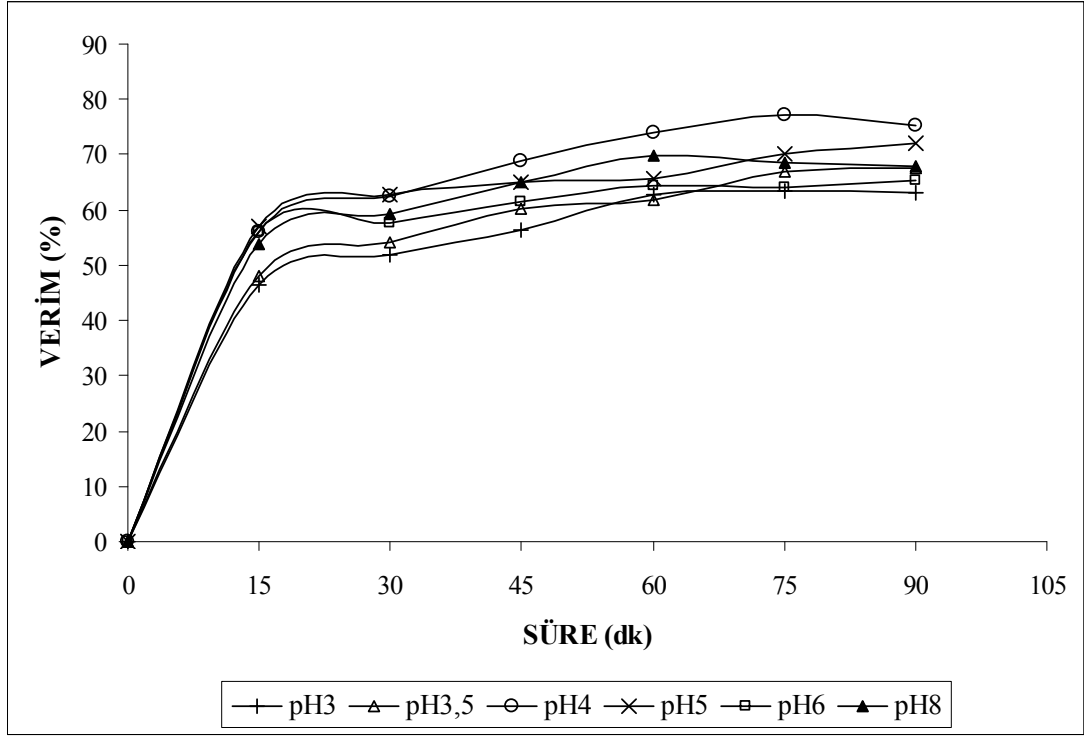
Metil oranj ve remazol oranj boyar maddelerinin, sabit tartıma getirilen hassas terazi ile tartılan miktarı distile su ile çözülerek 1000 mg/L'lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Kullanılacak boyar maddenin 1000 mg/L'lik stok çözeltisinden istenen giriş konsantrasyonda çözelti hazırlamak için alınan çözelti balon jodelerde distile su ile seyreltilmiştir. Hazırlanan boya konsantrasyonu darbeli yüksek gerilim reaktörüne verilmeden önce çözeltinin pH'ı, sıcaklığı ve iletkenliği ayarlanmış ve reaktöre verilmiştir. Arıtım süresince 15 dakika aralıklarla örnekler alınarak renk giderim verimleri incelenmiştir.

4.4. DYGED ile Metil Oranj Giderimi

4.4.1. Optimum pH değerinin belirlenmesi

pH değeri arıtmada en önemli parametrelerden biridir. Yüksek gerilimli elektrik deşarjı kullanılarak metil oranj boyar maddesinin giderimi açısından pH değerinin etkisi gözlemlenmiştir. Bu amaçla 10 ppm konsantrasyonda 150 mL metil oranj çözeltisi hazırlanmıştır ve çözeltinin pH değeri önce pH=3, pH=3,5, pH=4, pH=5,

pH=6 ve sonra pH=8 değerlerine getirilerek her bir pH değerinde arıtım gerçekleştirilmiştir. Her bir pH denemesinde çözelti iletkenliği 86 $\mu\text{S}/\text{cm}$, voltaj 18 kV ve sıcaklık 25°C’de sabit tutulmuştur. Çalışma sonuçları Şekil 4.5.’te verilmiştir.

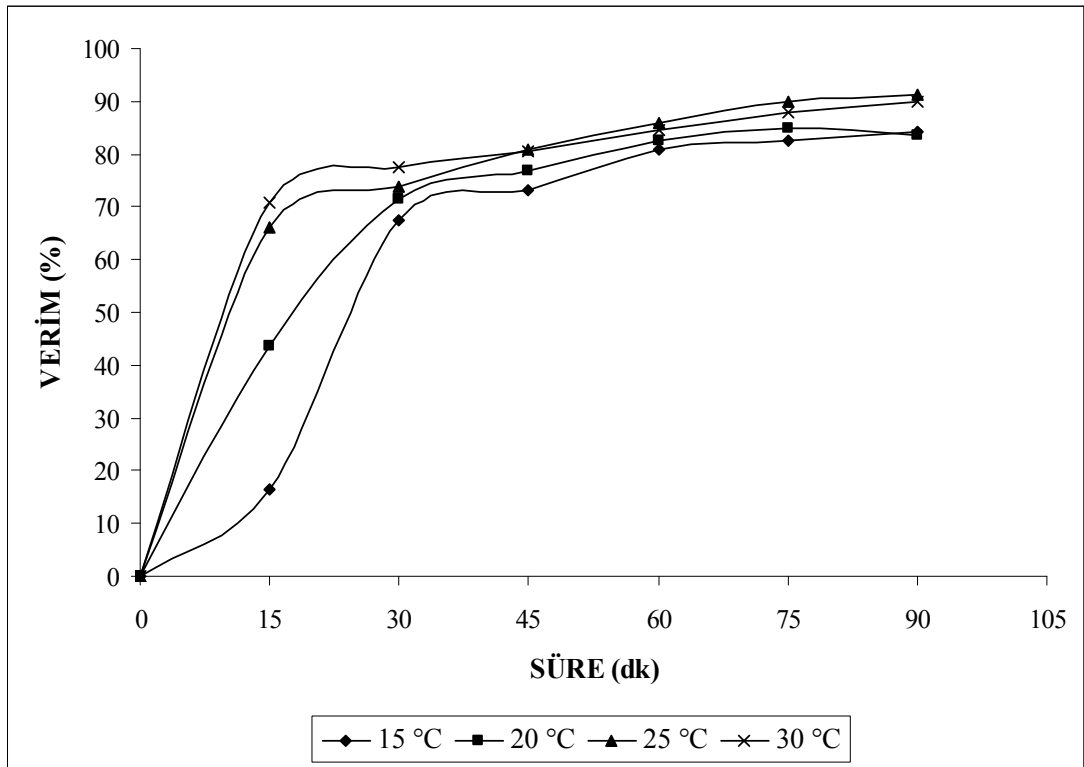


Şekil 4. 5. Farklı pH değerlerinde metil oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri (sıcaklık= 25 °C, akış hızı= 57 mL/dk, iletkenlik= 86 $\mu\text{S}/\text{cm}$, voltaj= 18 kV, MO konsantrasyonu=10 ppm, t= 90 dk)

Şekillerden de görüleceği üzere, tüm pH değerlerinde 15. dakikadaki renk giderim oranı yaklaşık % 50’dir. Biyolojik parçalanması zor olan metil oranj boyar maddesinin 15 dakikada % 50 oranında giderilmesi ile yüksek bir verim sağlanmıştır. 90. dakikada ise renk giderim verimleri % 70 civarındadır. Elde edilen verilerden de görüleceği üzere giriş pH’ının giderim veriminde önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Tüm pH değerlerinde verim yaklaşık aynı bulunmuştur. Fakat pH 4’te verim diğerlerinden biraz daha iyidir. 90. dakikada % 75,33 verim elde edilmiştir. Bu yüzden diğer çalışmalarda pH değeri pH 4’te sabit tutularak yapılmıştır. Tüm deneyler için 90. dakikaya gelindiğinde pH değerleri 3’e yaklaşmıştır. Çözelti reaktörden geçtikçe pH değeri düşmekte ve asidik şartlar oluşmaktadır. pH değerinin düşmesinin nedeni arıtım süresi boyunca H_2O_2 ve organik asit üretiminden kaynaklanmaktadır (Sun et al., 1999).

4.4.2. Optimum sıcaklık değerin belirlenmesi

Optimum sıcaklığın belirlenmesinde pH değeri 4'te sabit tutularak sıcaklığın metil oranj gideriminde etkisi gözlemlenmiştir. 20 ppm konsantrasyonda 150 mL metil oranj çözeltisi hazırlanmış ve çözeltinin iletkenliği 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerinde sabit tutulmuştur. Arıtımda etkili voltaj 18 kV dur. 57 mL/dk akış hızındaki çözelti reaktörden geçirilmiştir. Çözelti sıcaklığı, çözelti dolapta soğutularak ve/ya manyetik ısıtıcıda ısıtılarak ayarlanmıştır. 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C sıcaklık değerleri için deneyler yapılmıştır.



Şekil 4. 6. Farklı sıcaklık değerlerinde metil oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri (pH= 4, akış hızı= 57 mL/dk, iletkenlik= 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, voltaj= 18 kV, MO konsantrasyonu= 20 ppm, t= 90 dk)

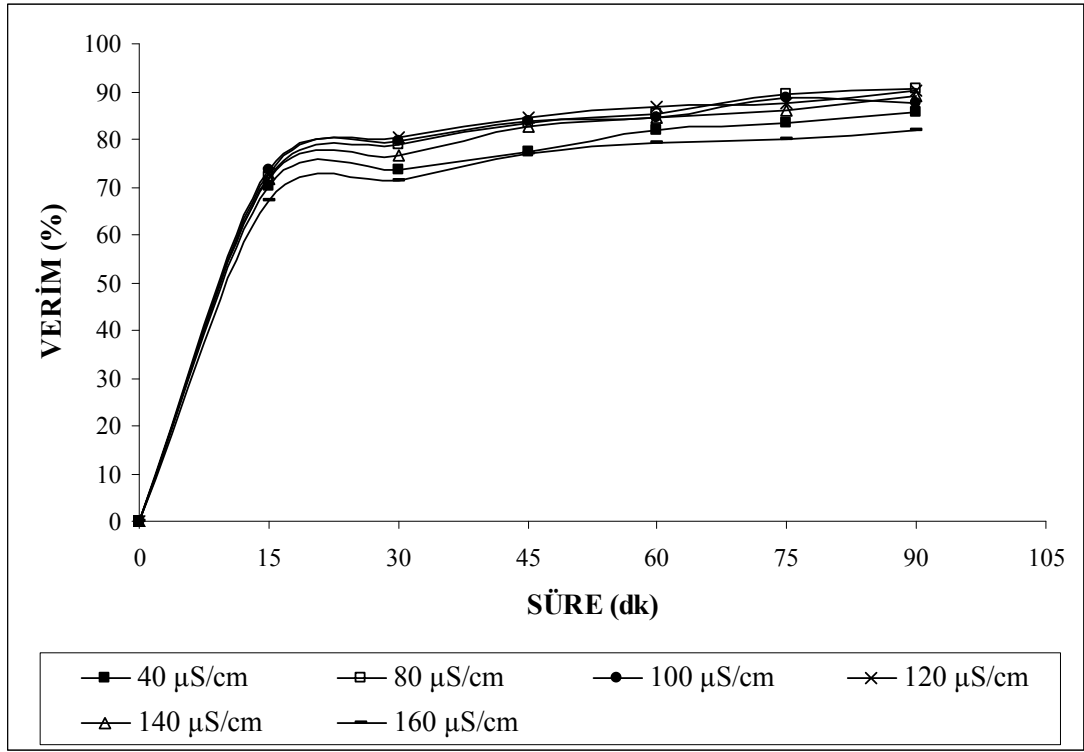
Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi 15 dakikalık arıtım süresi sonunda sıcaklık arttıkça giderim verimi de artmıştır. 15 dakikalık arıtım süresi sonunda 30 °C çözelti sıcaklığında renk giderim verimi % 70 iken 15 °C sıcaklıkta verim sadece % 15'lerde kalmıştır. Arıtıma devam edildiğinde 30. dakika sonunda tüm sıcaklıklar için renk giderim verimi yaklaşık % 70 bulunmuştur. 30. dakika sonunda tüm sıcaklık

değerleri 30 °C'nin üzerinde bulunmuştur. Bu sıcaklık artışı nedeniyle 30. dakika sonunda verimler % 65-70 arasında kalmıştır. 30 dakikalık arıtmadan sonra arıtım süresinin artmasıyla verimler de artmıştır. 90 dakika sonunda arıtım verimi % 83-91 arasında bulunmuştur. En yüksek verim 90. dakika sonunda girişte çözeltinin 25 °C sıcaklığa ayarlanmasıyla % 91,20 olarak elde edilmiştir. 90. dakikaya gelindiğinde sıcaklıklar yaklaşık 36-37 °C ölçülmüştür. Çözeltinin ilk sıcaklığının zamanla artmasının sebebi suyun reaktörden her geçişinde aldığı yüksek gerilimli elektrik deşarjından ötürü bujilerin ateşlemesiyle ısınmasıdır. Bu nedenle ilk çözelti sıcaklığı arıtmada etkili olmasına karşılık, arıtım süresince çözelti sıcaklığının artması arıtım veriminin artmasına katkıda bulunmaktadır. Bu çalışmada 25 °C ilk çözelti sıcaklığının yüksek arıtım verimi için yeterli olduğu tespit edilmiştir ve optimum ilk sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir.

4.4.3. Optimum iletkenlik değerinin belirlenmesi

Sıcaklık 25 °C'de ve pH 4'te sabit tutularak iletkenliğin arıtmada etkisini belirlemek için giriş çözeltisi farklı iletkenliklerde (40 µS/cm, 80 µS/cm, 100 µS/cm, 120 µS/cm, 140 µS/cm, 160 µS/cm, sırasıyla) KCl kimyasalı ile ayarlanarak MO renk giderim verimleri incelenmiştir.

Çalışma için 20 ppm konsantrasyonda 150 mL metil oranj çözeltisi hazırlanmıştır. Akış hızı 57 mL/dk olan çözeltiye 18 kV voltaj uygulanmıştır. Şekil 4.7.'de farklı giriş iletkenlik değerlerinde metil oranj giderim verimleri görülmektedir.

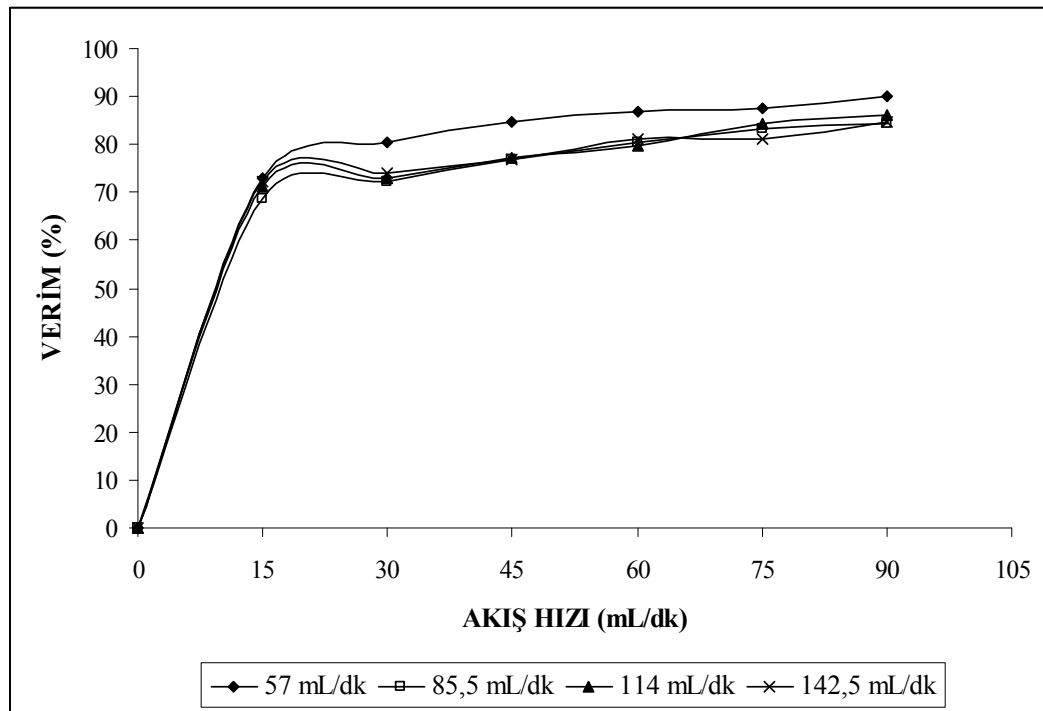


Şekil 4. 7.Farklı çözelti giriş iletkenliklerinde metil oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri (pH=4, sıcaklık=25 °C, akış hızı=57 mL/dk, voltaj=18 kV, MO konsantrasyonu=20 ppm, t=90 dk)

Şekil 4.7’de görüleceği üzere çözeltinin ilk iletkenlik değerinin artırılması ile verimde çok önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Yüksek iletkenlik değerlerinde çözeltideki iyonların daha fazla olduğu söylenebilir fakat iyonlar diğer molekülleri iyonize etmek için yeterli enerji elde edememektedir ve darbeleri deşarjın amacı iyon enerji kaybını önlemektir. İyon akımı titreşimli zaman içinde başta enerji tüketmektedir. 160 µS/cm iletkenlik değerinde verimin azalmaya başlamasının sebebi çözeltideki doğru akım direncinin iletkenliğin artmasıyla daha küçülmesi, iyon akımını arttırması ve dolayısıyla kimyasal aktif türlerin daha yüksek iletkenlik durumunda azalmasıdır (Zhang et al., 2009). Bu sebeple yüksek iletkenlik değerlerinde MO renk kaybı hızının azaldığı görülebilmektedir. Tüm giriş iletkenlik değerlerinde yapılan deneyler sonucu 15. dakikada yaklaşık % 70 ve 90. dakikada % 90’a yakın verim elde edilmiştir. pH değerleri 90. dakikada 3 civarındadır ve sıcaklık değerleri 40 °C’ye yaklaşmıştır. Giderim verimleri incelendiğinde 120 µS/cm iletkenlik değeri optimum değer olarak seçilmiştir.

4.4.4. Optimum akış hızı değerinin belirlenmesi

Akış hızının arıtmada etkisini görmek amacıyla akış hızları değiştirilmiş ve maksimum giderim verimi veren optimum akış hızı belirlenmiştir. Çalışmada pH 4, sıcaklık 25 °C, iletkenlik 120 μ S/cm ve voltaj 18 kV'ta sabit tutulmuştur. Bu çalışma için 20 ppm konsantrasyonda 150 mL metil oranj çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı akış hızları (57 mL/dk, 85,5 mL/dk, 114 mL/dk, 142,5 mL/dk, sırasıyla) uygulanarak akış hızının verim üzerine etkisi tespit edilmiştir. Çalışma bulguları Şekil 4.8'de görülmektedir.

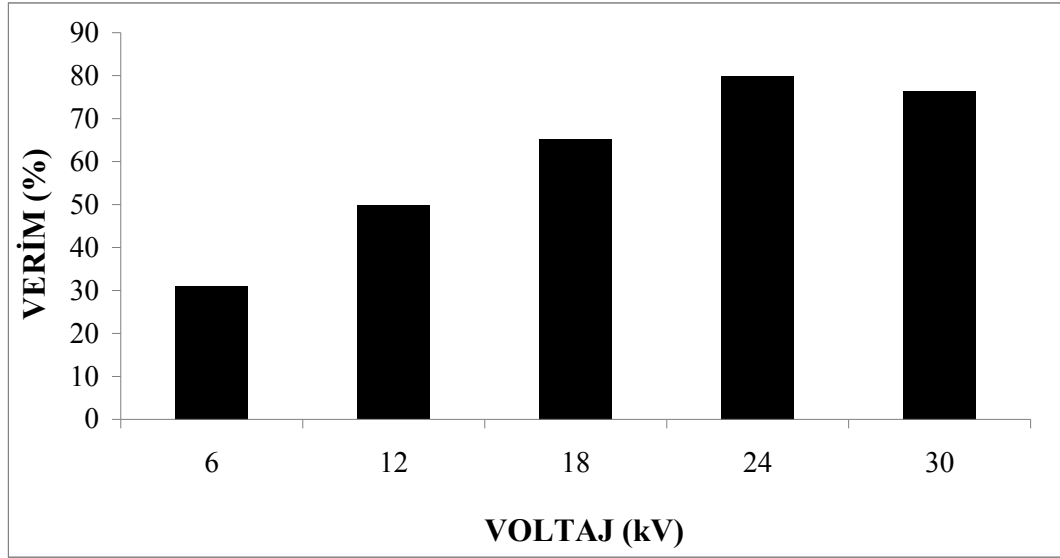


Şekil 4. 8. Farklı akış hızları için metil oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri (pH= 4, sıcaklık= 25 °C, iletkenlik= 120 μ S/cm, voltaj= 18 kV, MO konsantrasyonu= 20 ppm, t= 90 dk)

Şekilde görüleceği üzere debinin artması ile verimde kayda değer bir azalış görülmemiştir. 85,5 mL/dk, 114 mL/dk ve 142,5 mL/dk akış hızları için 90. dakikada verim yaklaşık % 85 oranındadır. En yüksek verim 90. dakikada akış hızının 57 mL/dk olması durumunda % 90,05 oranında elde edilmiştir. Bu durum debinin artmasıyla verilen elektrik deşarjının suyla temasının azaldığının göstergesidir.

4.4.5. Voltajın metil oranj giderim verimine etkisi

pH 4, sıcaklık 25°C, iletkenlik 120 μ S/cm ve debi 57mL/dk değerleri sabit tutularak 90 dakikada voltajın metil oranj giderimi üzerinde etkisini belirlemek amacıyla 50 ppm konsantrasyondaki çözelti için farklı voltaj değerlerinde (6 kV, 12 kV, 18 kV, 24 kV, 30 kV) giderim verimleri incelenmiştir ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



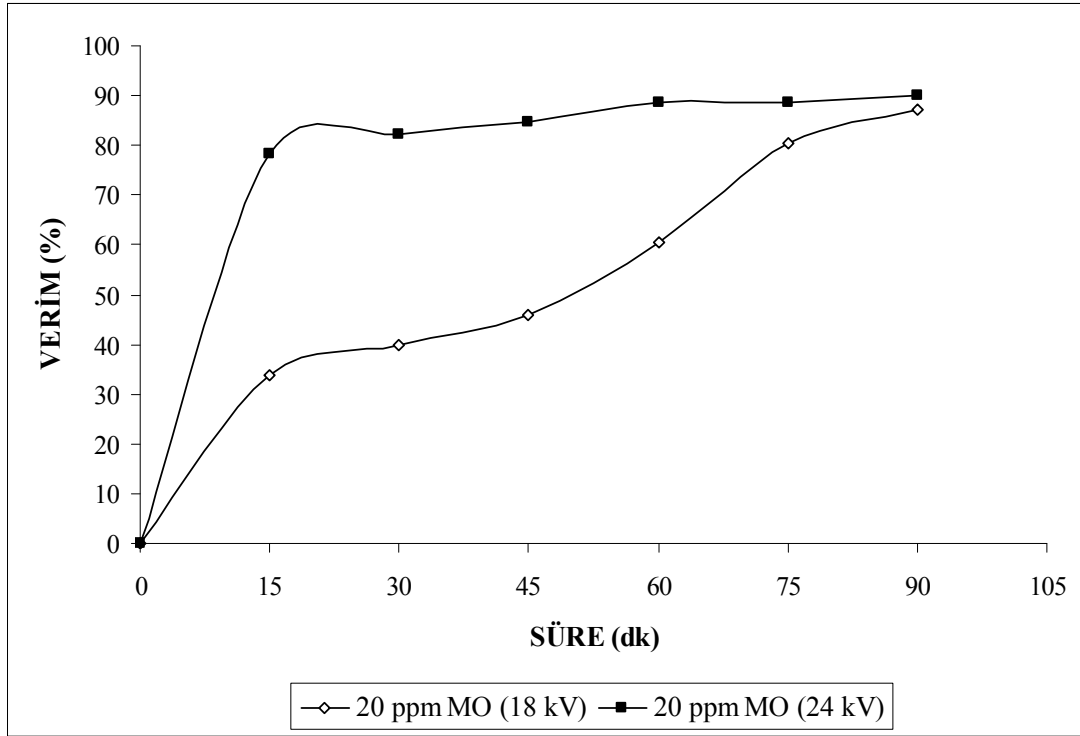
Şekil 4. 9. 6 kV, 12 kV, 18 kV, 24 kV ve 30 kV voltaj uygulanarak 50 ppm konsantrasyondaki metil oranj çözeltisinin renk giderim verimleri (pH=4, sıcaklık=25 °C, akış hızı= 57 mL/dk, iletkenlik 120 μ S/cm, MO konsantrasyonu= 50 ppm, t= 90 dk)

Voltaj arttıkça metil oranj giderim verimi artmıştır. En yüksek verim (% 79,95) 24 kV voltaj uygulandığında sağlanmıştır. 30 kV voltaj uygulandığında verim (% 76,37) 24 kV’a göre daha düşük çıkmıştır. Bu sebeple 50 ppm çözelti için 24 kV voltaj ile arıtım yapılması daha optimum görülmektedir.

4.4.6. Farklı metil oranj konsantrasyonlarında DYGED ile arıtım verimleri

Çözelti giriş konsantrasyonunun ve voltajın arıtmada etkisini görmek amacıyla pH (4), sıcaklık (25°C), iletkenlik (120 μ S/cm) ve debi (57 mL/dk akış hızı) değerleri sabit tutularak ve voltaj değiştirilerek deneyler yapılmıştır. 20, 50, 100, 150 ve 200 ppm konsantrasyonlarda 150 mL metil oranj çözeltisi hazırlanmıştır. Farklı

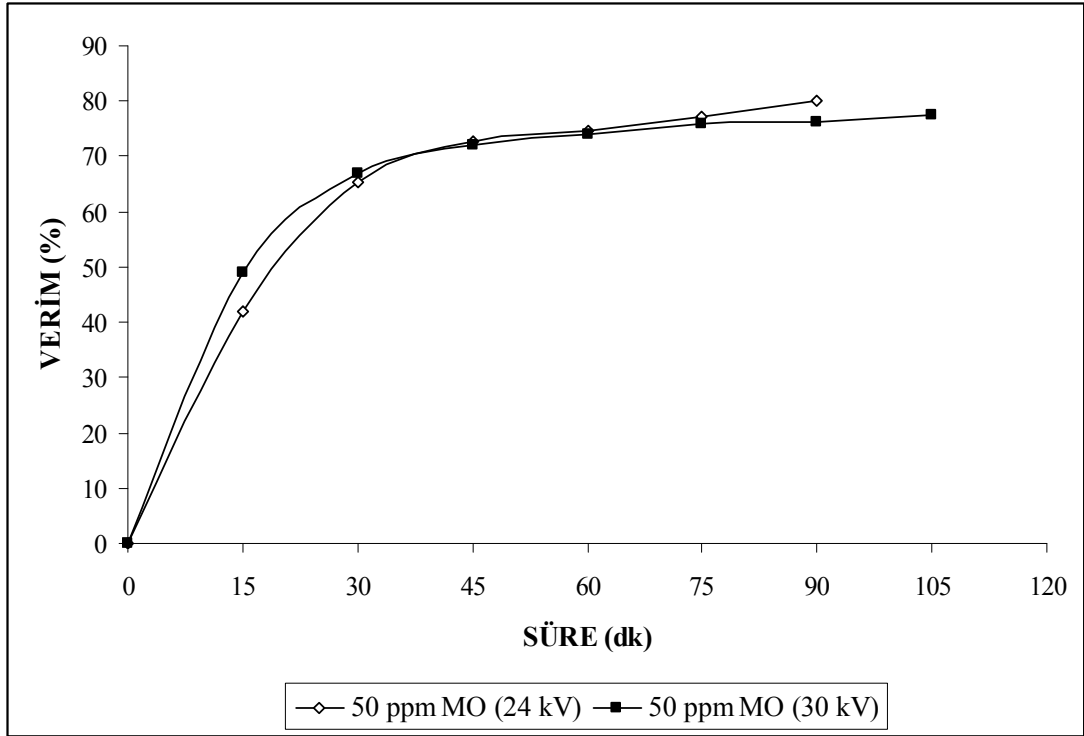
voltajlarda (18 kV, 24 kV, 30 kV, sırasıyla) yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.10., Şekil 4.11. ve Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4. 10. 18 kV ve 24 kV voltaj uygulanması durumunda 20 ppm konsantrasyonda metil oranj çözeltisinin verimlerinin karşılaştırılması (pH=4, sıcaklık=25 °C, akış hızı= 57 mL/dk, iletkenlik 120 μ S/cm, MO konsantrasyonu= 20 ppm, t= 90 dk)

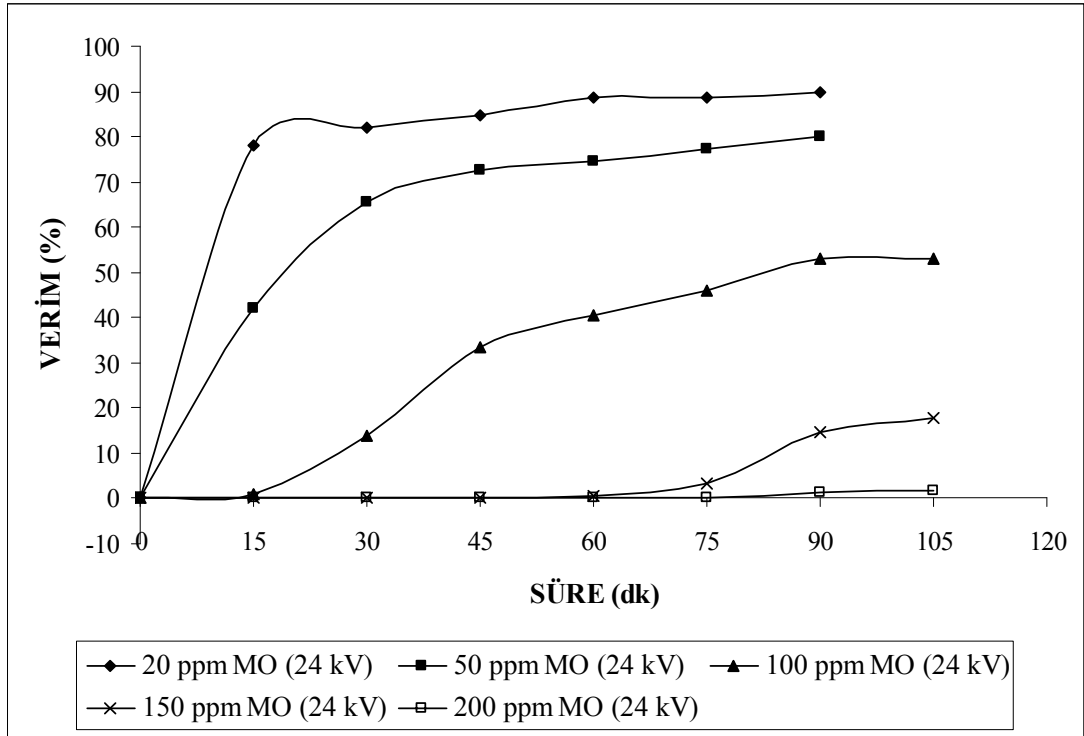
20 ppm hazırlanan MO çözeltisine 24 kV voltaj uygulandığında 15. dakikada verim yaklaşık % 80 olmaktadır. 60. dakikada ise verim % 90’a yaklaşmıştır. 18 kV voltajda aynı konsantrasyondaki çözelti için deney yapıldığında 15. dakikada verim % 33,75 bulunmuştur. 60. dakikada verim yaklaşık % 60 olmuştur. Fakat 90. dakikada verim % 87,14 bulunmuştur yani yaklaşık % 90’dır. 20 ppm konsantrasyon için voltaj 24 kV’a getirilerek deşarj kanallarının uzunluğu artan voltajla birlikte artmıştır ve etkin hacim daha da büyümüştür. Daha yüksek voltaj durumunda, aktif türlerin ($\cdot$ OH, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , O_3 , v.b.) oluşturulması ile daha yüksek enerjili elektronlardan dolayı MO’nun renk kaybı hızı artmıştır (Zhang et al., 2009). Her iki voltaj için 90. dakikaya gelindiğinde renk giderim oranı yaklaşık aynıdır. Fakat voltajın yükseltilmesi ile 20 ppm MO çözeltisi için istenen verime kısa sürede

ulaşılmıştır. Böylece en iyi verim 20 ppm konsantrasyonda voltaj 24 kV'ta tutularak elde edilmiştir.



Şekil 4. 11. 24 kV ve 30 kV voltaj uygulanması durumunda 50 ppm konsantrasyonda metil oranj çözeltisinin verimlerinin karşılaştırılması (pH=4, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, iletkenlik 120 μ S/cm, MO konsantrasyonu= 50 ppm)

50 ppm konsantrasyonunda hazırlanan MO çözeltisinin renk giderimi voltajın 24 kV ve 30 kV'a getirilmesi durumlarında incelenmiştir. Her iki durumda da verimler şekilden de görüleceği üzere yaklaşık aynıdır. Voltajın 30 kV'a çıkarılması renk gideriminde bir artış meydana getirmemiştir. İki durumda da 90. dakikada renk giderim oranı yaklaşık % 80'dir. Bu yüzden voltajı 30 kV'a çıkarmak maliyet açısından uygun değildir.



Şekil 4. 12. Farklı konsantrasyonlarda metil oranj çözeltilerine 24 kV voltaj uygulanması durumunda renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH=4, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, iletkenlik 120 μ S/cm, voltaj= 24 kV)

Önceki deneylerde en iyi verim 24 kV voltajda elde edilmiştir bu yüzden diğer konsantrasyonlar için yapılan deneylerde voltaj 24 kV’ta sabit tutulmuştur. Çözeltinin konsantrasyonu arttıkça verimin ciddi bir şekilde azaldığı görülmektedir. Hatta 150 ve 200 ppm konsantrasyonlardaki çözeltilerin renk giderim verimleri incelendiğinde 150 ppm çözeltinin verimi 60. dakikaya kadar, 200 ppm çözeltinin verimi ise 90. dakikaya kadar % 1’in altında çıkmaktadır. 105. dakikada renk giderimi 150 ppm çözeltide % 17,93 ve 200 ppm çözeltide % 1,78’dir. 100 ppm MO çözeltisinde ilk 15 dakikada % 0,96 oranında giderim sağlanmıştır. 105. dakikada verim % 53,00 bulunmuştur. 50 ppm MO çözeltisi için 15. dakikada verim % 42,06’dır ve 45. dakikadan itibaren %70’in üstüne çıkmıştır. 90. dakikada ise % 79,95 bulunmuştur. 20 ppm MO çözeltisinin 15. dakikada verimi %78,24’tür. Yani 50 ppm çözeltinin 90 dakika işleminden geçmesiyle 20 ppm çözeltinin 15 dakika işleminden geçmesi sonucu yaklaşık aynı verim elde edilmiştir. 20 ppm çözeltinin 90. dakikada renk giderim oranı %89,93 bulunmuştur.

Çözeltide bulunan oksijeni tüketerek kirlenmeye sebep olan arıttımdan önce ve sonra asılı veya çözünmüş durumda bulunan organik maddeleri belirlemek amacıyla konsantrasyon ölçümü için hazırlanan çözeltilerden giriş ve çıkışta 25'er mL numune alınarak TOK ölçümleri yapılmıştır ve Çizelge 4.1.'de sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Metil oranj çözeltilerinin toplam organik karbon ölçüm sonuçları

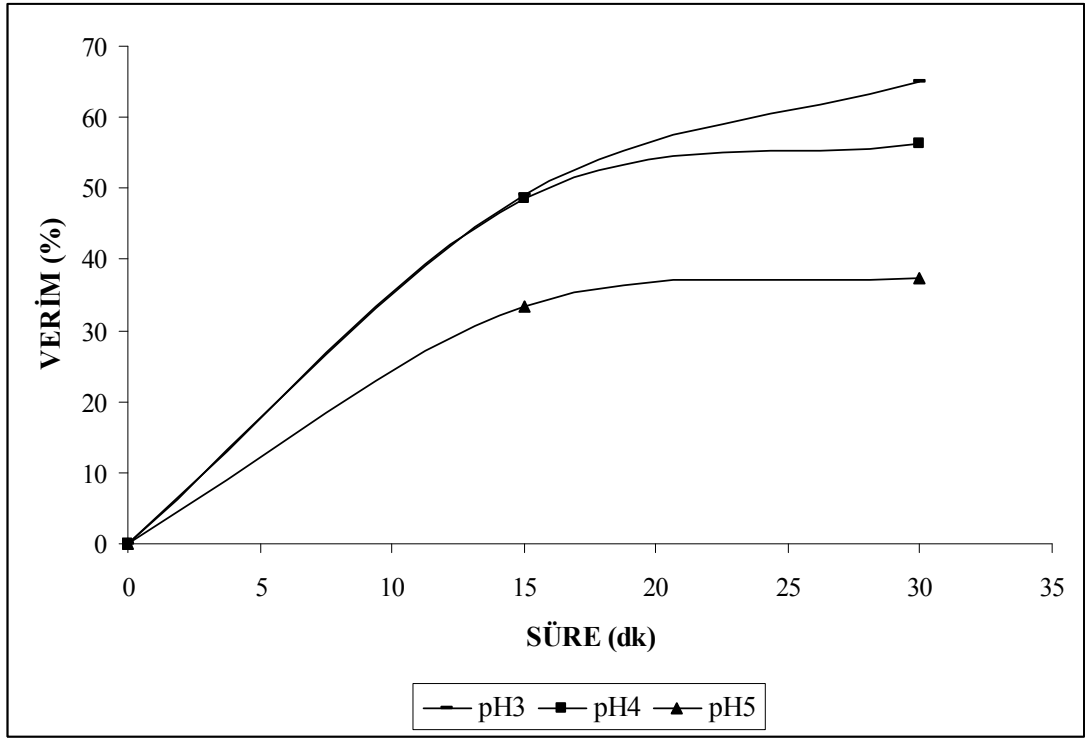
Numune	Giriş TOK Konsantrasyon Değeri (0.dk)	Çıkış TOK Konsantrasyon Değeri (90.dk)	Verim (%)
20 ppm	11,95 ppm	6,50 ppm	45,61
50 ppm	37,55 ppm	18,70 ppm	50,20
100 ppm	48,10 ppm	28,30 ppm	41,16
150 ppm	54,60 ppm	33,90 ppm	37,91
200 ppm	79,00 ppm	61,00 ppm	22,78

Çizelgeden görüldüğü üzere 50 ppm'den yüksek konsantrasyonlarda, giriş konsantrasyon değeri arttıkça TOK giderim verimi azalmaktadır. 100 ppm çözeltide 90. dakikada TOK giderim oranı yaklaşık % 40'tır. 200 ppm çözeltide ise 90. dakikada TOK giderim oranı % 22,78'dir. En iyi verim 90. dakikada 50 ppm çözeltide % 50,20 oranında elde edilmiştir.

4.5. DYGED ile Remazol Oranj Giderimi

4.5.1. Optimum pH değerinin belirlenmesi

Remazol oranj boyar maddesinin giderimi açısından pH değerinin etkisi gözlemlenmiştir. 20 ppm konsantrasyonda 100 mL remazol oranj çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti sıcaklığı 25°C'ye ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti hidroklorik asit ve sodyum hidroksit kimyasalları kullanılarak istenen pH değerine getirilmiştir. Çalışmada uygulanan voltaj 18 kV ve çözelti akış hızı 57 mL/dk'dır. Giriş çözelti pH değerleri 3, 4 ve 5 için giderim verimleri Şekil 4.13'te verilmiştir.

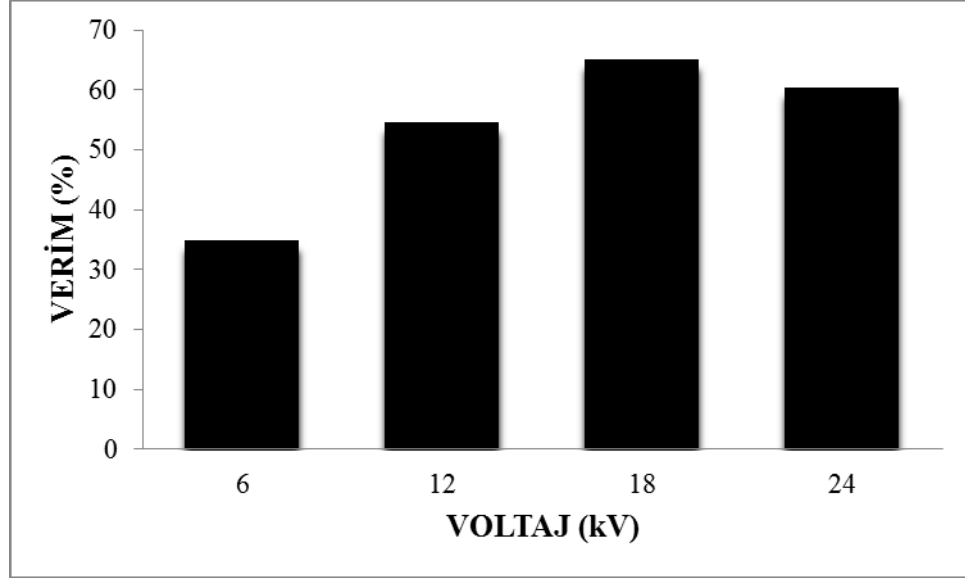


Şekil 4. 13. Farklı pH değerlerinde remazol oranj boyar maddesinin renk giderim verimleri (sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj= 18 kV, RO konsantrasyonu= 20 ppm, t= 30 dk)

15. dakikada pH 3 ve pH 4 için giderim verimleri yaklaşık aynıdır. Fakat 30. dakikada pH 3 için verim % 65,07 iken, pH 4 için % 56,41 bulunmuştur. Remazol oranj giderimi için optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir.

4.5.2. Voltajın remazol oranj giderim verimine etkisi

Voltajın arıtmada etkisini görmek amacıyla konsantrasyon 20 ppm, pH 3, sıcaklık 25°C, akış hızı 57 mL/dk'da sabit tutularak ve voltaj değiştirilerek deneyler yapılmıştır. 100 mL remazol oranj çözeltisine farklı voltajlarda (6 kV, 12 kV, 18 kV, 24 kV, sırasıyla) arıtma işlemi uygulanmıştır.

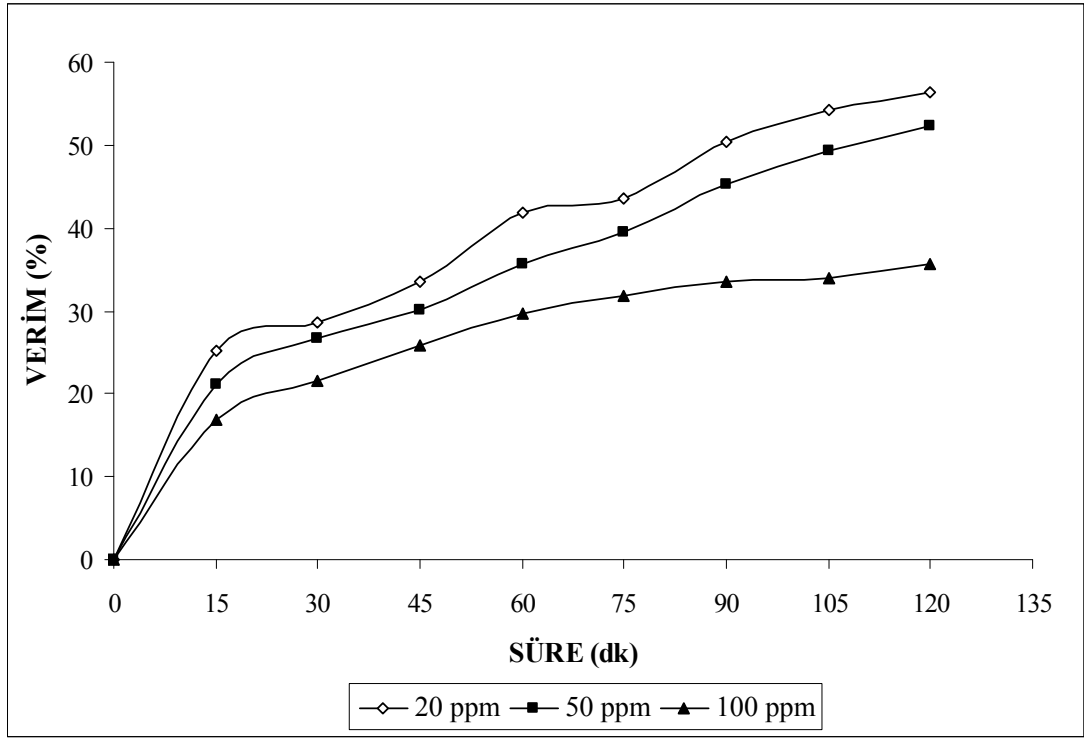


Şekil 4. 14. 6 kV, 12 kV, 18 kV ve 24 kV voltaj uygulanarak 20 ppm konsantrasyondaki remazol oranj çözeltisinin renk giderim verimleri (pH=3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, RO konsantrasyonu= 20 ppm, t= 30 dk)

Şekil 4.14.'te görüldüğü gibi, 15. dakikada 12 kV, 18 kV ve 24 kV voltaj için renk giderim verimi yaklaşık % 50 sağlanmıştır. 6 kV voltaj için ise 15. dakikada verim % 31,70 bulunmuştur. Voltaj arttırıldıkça renk giderim verimi artmaktadır. Fakat 30. dakikaya gelindiğinde 20 ppm konsantrasyon için 18 kV voltajda en yüksek verimin (% 65,07) elde edildiği görülmektedir. Bu yüzden diğer deneyler için 18 kV optimum voltaj olarak bulunmuş ve diğer çalışmalarda voltaj 18 kV olarak sabit tutulmuştur.

4.5.3. Farklı remazol oranj konsantrasyonlarında DYGED ile arıtım verimleri

Çözelti giriş konsantrasyonunun arıtmada etkisini görmek amacıyla pH 3'e, sıcaklık 25°C'ye ve voltaj 18 kV'a ayarlanarak, farklı konsantrasyonlarda (20, 50, 100 ppm, sırasıyla) 250 mL remazol oranj çözeltileri hazırlanmış ve DYGED reaktörüne verilmiştir. Şekil 4.15'te farklı remazol oranj konsantrasyonlarında renk giderim verimleri gösterilmiştir.



Şekil 4. 15. Farklı konsantrasyonlarındaki remazol oranj çözeltilerine 18 kV voltaj uygulanması durumunda renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk)

Remazol oranj konsantrasyonu arttıkça arıtım verimi de azalmıştır. 20 ppm RO konsantrasyonunda 120 dakika verim % 60 civarında iken 100 ppm RO konsantrasyonunda verim % 30 civarındadır. Metil oranj giderim verimi ile karşılaştırıldığında veriler daha düşük bulunmuştur. Bu RO boyar maddesinin MO boyar maddesine göre daha kompleks yapıda olması ve bu nedenle verimin düşük çıkması şeklinde yorumlanabilmektedir.

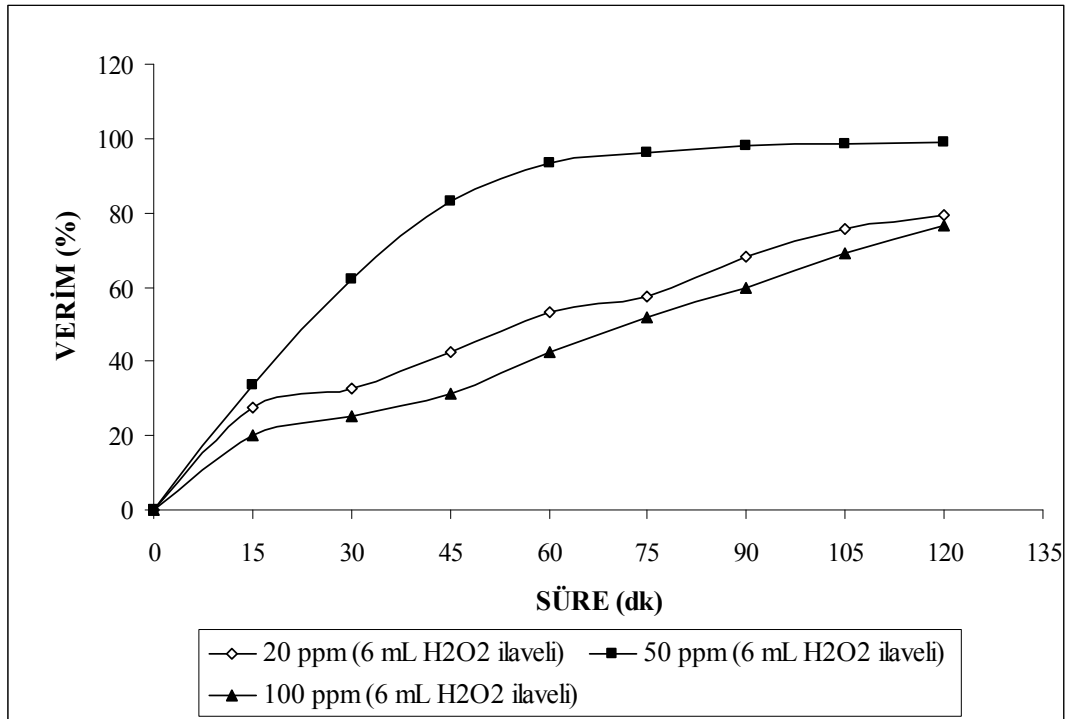
4.5.4. Sisteme eklenen hidrojen peroksitin remazol oranj giderim verimi üzerine etkisi

Organik kirleticilerin bozunmasında başlıca aktif türler hidroksil radikal ve hidrojen peroksittir (Joshi et al., 1995; Sugiarto et al., 2003). Hidrojen peroksit ve boyanın reaksiyonunun oda sıcaklığında çok yavaş olmasından dolayı, boya ile hidroksil radikallerinin reaksiyonuna bağlı olan renk giderim prosesindeki artışın; deşarj kanallarını çevreleyen boşlukta hidrojen peroksitin foto-ayrışması ile oluştuğu ve renk giderim hızının boya çözeltisine hidrojen peroksit eklenmesiyle önemli ölçüde

arttığı gözlemlenmiştir (Sugiarto et al., 2002). Ayrıca darbe enerjisinin artmasıyla çözelti içindeki hidrojen peroksit konsantrasyonunun lineer olarak arttığı belirlenmiştir (Sato, 2008).

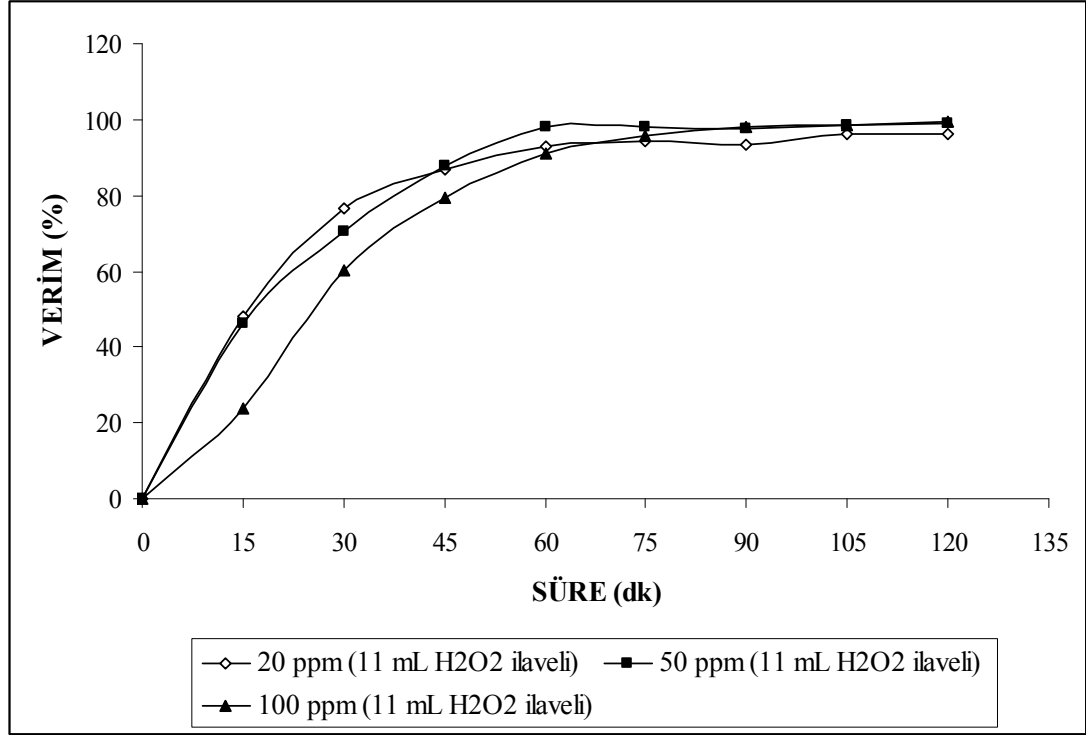
Birleşik arıtma sistemleri ile hidrojen peroksitin birlikte kullanılması sonucu sinerjik etkinin meydana geldiği ve arıtma veriminin yükseldiği tespit edilmiştir (Zhang et al., 2011).

Bu bilgiler doğrultusunda, çalışmamızda hidrojen peroksitin remazol oranj giderim verimine etkisini belirlemek amacıyla; pH'ı 3'e, sıcaklığı 25°C'ye ayarlanan farklı konsantrasyonlardaki (20, 50, 100 ppm, sırasıyla) 250 mL remazol oranj çözeltilerine 40 g/L H₂O₂ stok çözeltisinden 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilerek H₂O₂'in verim üzerine etkisi araştırılmıştır. Deney esnasında voltaj 18 kV'ta sabit tutulmuştur. Şekil 4.16., Şekil 4.17., Şekil 4.18., Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de farklı H₂O₂ konsantrasyonlarında remazol oranj giderim verimleri gösterilmiştir.



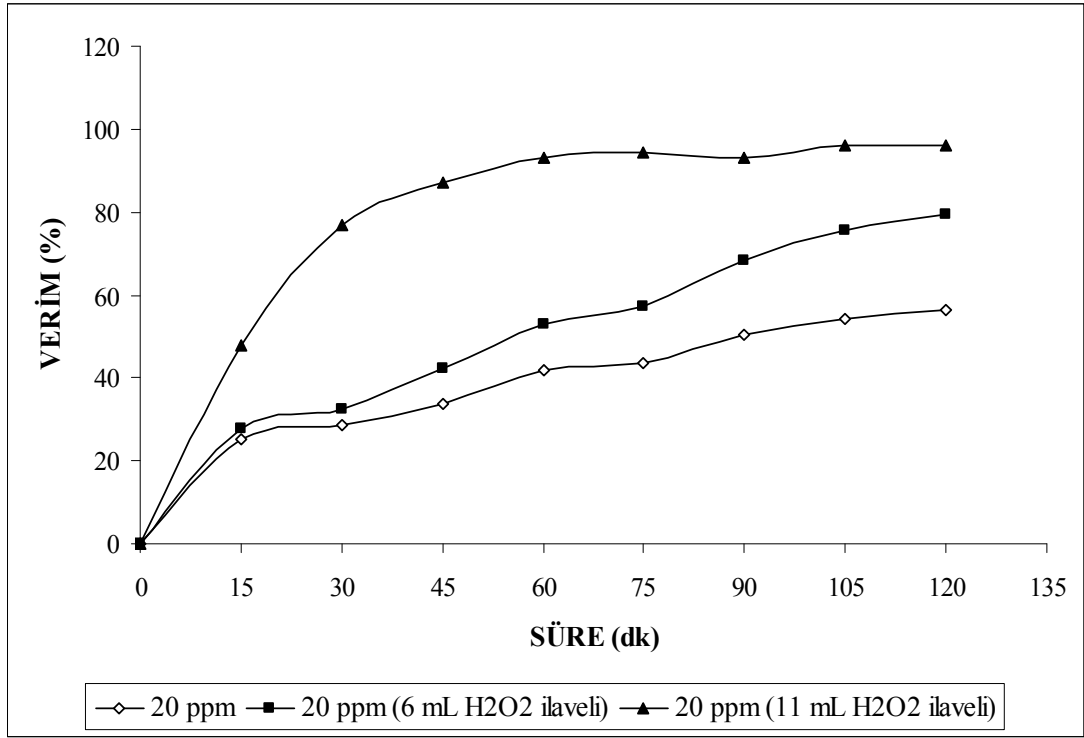
Şekil 4.16. 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂ ilave edilen 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25 °C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk)

Çözeltilere 40 g/L stok çözeltiden 6 mL (0,96 g/L) H_2O_2 ilave edilmesi durumunda sonuçlar incelendiğinde H_2O_2 eklenmesinin arıtma açısından önemli derecede etkili olduğu görülmüştür. 20 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlar için 120. dakikaya gelindiğinde yaklaşık % 80 verim elde edilmiştir. 50 ppm konsantrasyonunda 120. dakikada en yüksek verim % 98,79 bulunmuştur.



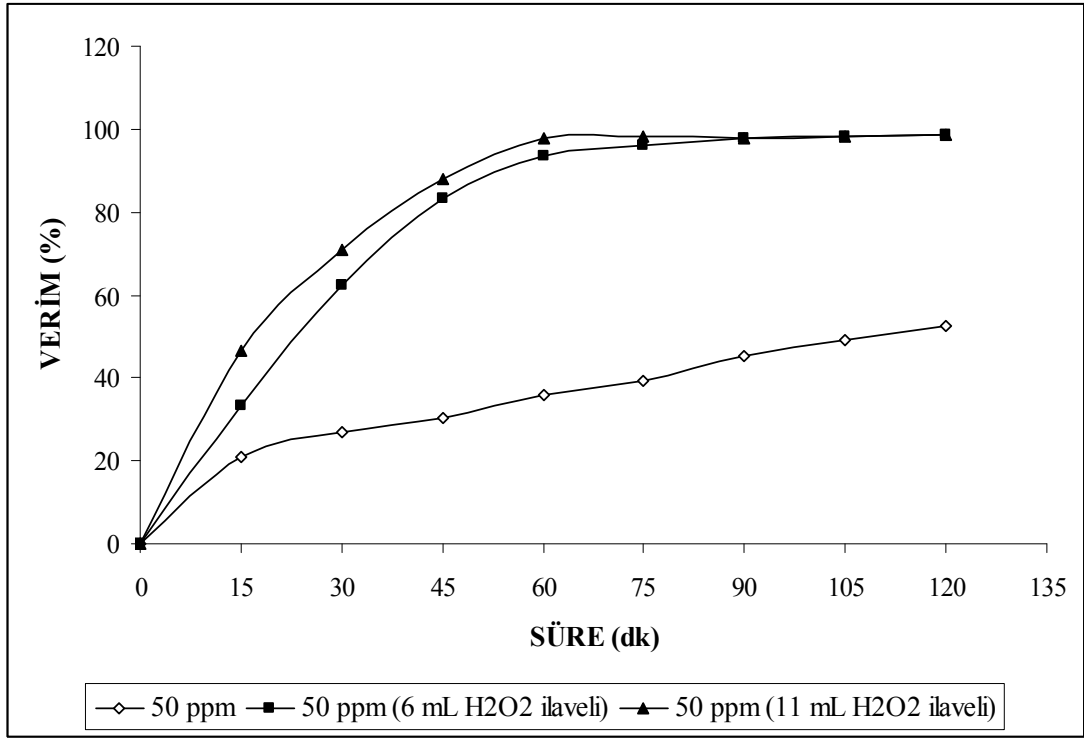
Şekil 4. 17. 11 mL (1,76 g/L) H_2O_2 ilave edilen 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk)

20 ppm ve 50 ppm konsantrasyondaki çözeltilerin 15. dakikada yaklaşık % 50 oranında renk giderim veriminin gerçekleştiği görülmüştür. 11 mL (1,76 g/L) H_2O_2 ilave edilen çözeltilerin 60. dakikadan itibaren giderim verimleri % 90'ın üzerindedir. İlave edilen H_2O_2 miktarının artırılmasıyla renk giderim oranı kayda değer derecede artmıştır. En yüksek verim 120. dakikada 100 ppm konsantrasyonda % 99,32 oranında elde edilmiştir.



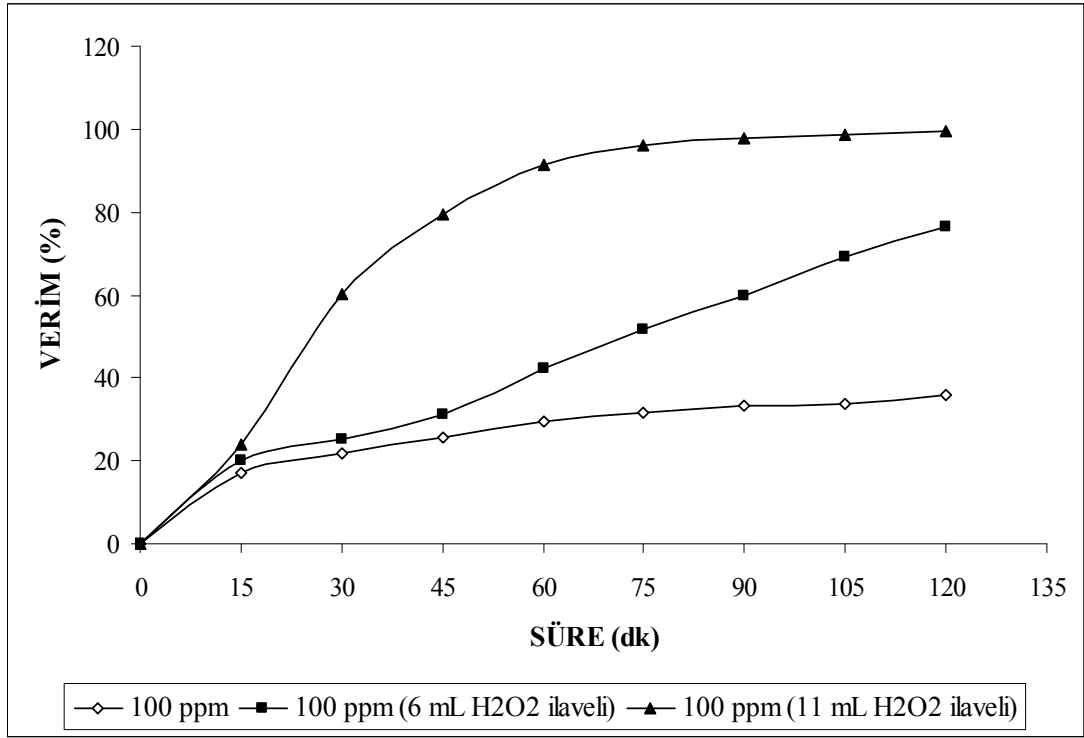
Şekil 4. 18. 20 ppm, 20 ppm + 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂, 20 ppm + 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk)

20 ppm, 20 ppm + 6mL (0,96 g/L) H₂O₂ ve 20 ppm + 11mL (1,76 g/L) H₂O₂ durumları karşılaştırıldığında en yüksek verimin 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilavesi ile 120. dakikada % 96,18 oranında elde edildiği görülmektedir. 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂ ilave edilmesiyle artım sonunda verim yaklaşık % 80'e ulaşmıştır. En düşük verim çözeltiye kimyasal ilave edilmediği durumda % 56,46 oranında elde edilmiştir.



Şekil 4. 19. 50 ppm, 50 ppm + 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂, 50 ppm + 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk)

50 ppm, 50 ppm + 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂ ve 50 ppm + 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ durumları karşılaştırıldığında en düşük verim kimyasal ilave edilmediği durumda arıtma sonunda % 52,33 oranında elde edilmiştir. 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilmesi durumlarında 50 ppm konsantrasyondaki çözeltinin renk giderim oranı yaklaşık aynıdır. Her iki durumda 120. dakikada verim % 100'e yakın çıkmıştır.



Şekil 4. 20. 100 ppm, 100 ppm + 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂, 100 ppm + 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, akış hızı= 57 mL/dk, voltaj=18 kV, t= 120 dk)

100 ppm, 100 ppm + 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂ ve 100 ppm + 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ durumları karşılaştırıldığında 11 mL H₂O₂ eklenmesiyle 120. dakikada en yüksek verim % 99,32 oranında sağlanmıştır. 6 mL H₂O₂ ilavesi durumunda arıtma sonunda verim % 76,63 bulunmuştur. En düşük verim % 35,70 oranında kimyasal ilavesi olmadan elde edilmiştir.

Sonuçlardanda görüleceği üzere H₂O₂ ilavesi yüksek gerilimli elektrik deşarjı ile birlikte kullanıldığında arıtma verimini önemli ölçüde arttırmaktadır.

Konsantrasyon ölçümü için hazırlanan çözeltilerden reaktöre girmeden ve reaktör çıkışında 25'er mL numune alınmıştır. Alınan numuneler 10 kat seyreltildikten sonra TOK ölçümleri yapılmıştır ve deney sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. Remazol oranj çözeltilerinin toplam organik karbon ölçüm sonuçları

Numune	Giriş TOK Konsantrasyon Değeri (0.dk)	Çıkış TOK Konsantrasyon Değeri (120.dk)	Verim (%)
20 ppm+11 mL H ₂ O ₂	13,10 ppm	9,87 ppm	23,66
20 ppm+6 mL H ₂ O ₂	13,50 ppm	11,5 ppm	14,81
20 ppm	11,60 ppm	10,0 ppm	13,79
50 ppm+11 mL H ₂ O ₂	22,60 ppm	13,28 ppm	41,24
50 ppm+6 mL H ₂ O ₂	24,20 ppm	17,4 ppm	28,10
50 ppm	19,70 ppm	18,4 ppm	6,60
100 ppm+11 mL H ₂ O ₂	24,20 ppm	15,4 ppm	36,36
100 ppm+6 mL H ₂ O ₂	31,30 ppm	29 ppm	7,35
100 ppm	21,60 ppm	21,3 ppm	1,39

Numunelerin giriş ve çıkış değerlerine bakıldığında iyi bir TOK giderimi gerçekleşmediği görülmektedir. En yüksek verim % 41,24 oranında 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilen 50 ppm çözelti için elde edilmiştir. En düşük verim ise % 1,39 oranında 100 ppm çözeltide bulunmuştur. 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilen 100 ppm çözeltide TOK giderim oranı % 36,36'dır.

Arıtımda sadece H₂O₂'in etkisini görmek açısından pH 3'te ve sıcaklık 25°C'de sabit tutularak; 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltilere 40 g/L H₂O₂ stok çözeltisinden 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilerek 120 dakika boyunca çökelme meydana gelmemesi için manyetik karıştırıcı üzerinde çözeltiler reaktöre girmeden bekletilmiştir. Yüksek gerilimli elektrik deşarjı kullanılmadan, remazol oranj çözeltisine sadece H₂O₂ ilave edilmesiyle arıtıma verimi Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. 3. 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilen 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm konsantrasyonlarında remazol oranj çözeltilerinin renk giderim verimlerinin karşılaştırılması (pH= 3, sıcaklık=25°C, t= 120 dk)

Numune	Verim (%)
20 ppm+6 mL H ₂ O ₂	15,96
20 ppm+11 mL H ₂ O ₂	34,13
50 ppm+6 mL H ₂ O ₂	4,04
50 ppm+11 mL H ₂ O ₂	4,18
100 ppm+6 mL H ₂ O ₂	1,47
100 ppm+11 mL H ₂ O ₂	0,67

Sonuçlara bakıldığında özellikle yüksek konsantrasyonlarda H_2O_2 ilavesinin giderim için tek başına yeterli olmadığı, yüksek gerilimli elektrik deşarjı uygulandığı takdirde verimi büyük oranda etkilediği görülmektedir. 100 ppm ve 50 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltiler için nerdeyse hiç arıtma gerçekleşmemiştir. 120. dakikada verimlere bakıldığında sadece 11 mL H_2O_2 ilave edilen 20 ppm konsantrasyonlu çözelti için % 34,13 verim elde edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Metil oranj çözeltisinin absorbans değerlerinin ölçümü için optimum dalga boyu olarak 466 nm belirlenmiştir.

pH 3-3,5-4-4,5-5-6 ve 8 için yapılan deneylerin sonucunda pH 4 değerinde en iyi verim (%75,33) elde edilmiştir.

Giderimde optimum sıcaklığın belirlenmesi için pH değeri 4'te sabit tutularak 15°C, 20°C, 25°C ve 30°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. 25°C sıcaklıkta verimin (%91,20) en yüksek olduğu görülmüştür.

Sıcaklık ve pH değerleri sabit tutularak 40 µS/cm, 80 µS/cm, 100 µS/cm, 120 µS/cm, 140 µS/cm ve 160 µS/cm iletkenlik değerlerine getirilen çözeltilerden alınan numunelerin absorbans değerleri incelendiğinde; giriş iletkenlik değerinin verimi önemli ölçüde etkilemediği ve tüm iletkenlik değerleri için 90. dakikada verimin % 90'a yakın çıktığı tespit edilmiştir.

Debinin etkisini gözlemlemek için 57 mL/dk, 85,5 mL/dk, 114 mL/dk ve 142,5 mL/dk akış hızlarında pH, sıcaklık ve iletkenlik değerleri sabit tutularak deneyler yapılmıştır. Ölçüm sonuçları incelendiğinde en iyi verim (%90,05) akış hızı 57 mL/dk tutularak elde edilmiştir.

50 ppm MO çözeltisine 6 kV, 12 kV, 18 kV, 24 kV ve 30 kV voltaj uygulanması sonucu renk giderim oranları incelenmiştir. Uygulanan voltajın artmasıyla verim artmıştır. Fakat en yüksek verim 24 kV voltajın çözeltiliye verilmesiyle % 79,95 oranında elde edilmiştir.

Çözeltinin giriş konsantrasyonu ve voltajın optimum değerini bulmak amacıyla 20 ppm (18 kV voltaj), 20 ppm (24 kV voltaj), 50 ppm (24 kV voltaj), 50 ppm (30 kV voltaj), 100 ppm (24 kV voltaj), 150 ppm (24 kV voltaj) ve 200 ppm (24 kV voltaj) için deneyler yapılmıştır. Konsantrasyon arttıkça verimin azaldığı gözlemlenmiştir. En iyi verim (%89,93) 20 ppm metil oranj çözeltisinde voltaj 24 kV'ta elde edilmiştir.

Konsantrasyon deneylerinde hazırlanan çözeltilerden giriş ve çıkışta 25'er mL numune alınarak TOK ölçümleri yapılmıştır. En iyi verim 90. dakikada 50 ppm çözeltide % 50,20 oranında elde edilmiştir.

Çizelge 5.1'den de görüleceği üzere yüksek gerilimli elektrik deşarjı teknolojisi; diğer ileri oksidasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında herhangi bir kimyasal ilavesi olmadan MO renk giderimini çok verimli bir şekilde sağlamıştır.

Çizelge 5. 1. MO renk giderimi için yapılan diğer araştırmalarla kendi çalışmamızın karşılaştırılması

Referans	İleri Oksidasyon Prosesi	Çalışma Şartları ve Elde Edilen Verim
Zhu et al., 2012	Fotokatalitik renk giderimi (TiO ₂ /ZnO/kitosan nanokompozit filmler) (simüle güneş ışınlaması altında)	Sıcaklık= 25°C pH= natürel Süre= 4 saat Giriş çözelti konsantrasyonu= 15 mg/L kitosan film= 5-15 nm fotokatalist= 0,5 g/L Renk giderim verimi= % 97
Xinshu et al., 2011	Fotokatalitik oksidasyon (TiO ₂ /UV)	Sıcaklık= 773 Kelvin pH= natürel Süre= 70 dk Giriş çözelti konsantrasyonu= 20 mg/L Y ³⁺ -TiO ₂ = % 1,5 Renk giderim verimi= % 99,8
Zhan et al., 2013	TiO ₂ @ fumed (tütsülenmiş) SiO ₂ (UV radyasyonu altında)	Sıcaklık= 25°C pH= natürel Süre= 2 saat Giriş çözelti konsantrasyonu= 20 mg/L Fotokatalist = 0,5 g/L Renk giderim verimi= % 90
Liu and Sun, 2007	Katalitik ıslak hava oksidasyonu (Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ -TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃)	Sıcaklık=25°C pH = natürel Süre= 2,5 saat Giriş çözelti konsantrasyonu= 500 mg/L Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ -TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ = 30 g/L Renk giderim verimi= % 98,09
Zhang et al., 2011	Granül aktif karbon katalizi ve darbeli ışık hüzmesi deşarjı +H ₂ O ₂ kombine arıtımı	Sıcaklık= 25°C pH= 6,10 Süre= 15 dk Giriş çözelti konsantrasyonu= 40 mg/L Renk giderim verimi= % 98,4
Bu çalışma	Yüksek gerilimli elektrik deşarjı	Sıcaklık=25°C pH = 4 Süre= 90 dk Giriş çözelti konsantrasyonu= 20 mg/L İletkenlik= 120 µS/cm Akış hızı= 57 mL/dk Voltaj= 24 kV Renk giderim verimi= % 89,93

Metil oranj boyar maddesinin renk giderimi için optimum parametre değerleri bulunduğundan sonra remazol oranj boyar maddesinin renk giderimi içinde ölçümler yapılmıştır.

İlk etapta absorpsiyon değerlerinin ölçümü için uygun dalga boyu 476 nm belirlenmiştir.

Optimum pH değerinin bulunması açısından 18 kV voltaj sabit tutularak pH 3, 4 ve 5 değerleri için 30 dakika sonunda elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. pH 3'te % 65,07 en yüksek verim elde edilmiştir.

Giderimde optimum voltajın belirlenmesi için pH 3'te sabit tutularak 6 kV, 12 kV, 18 kV ve 24 kV voltaj için deneyler yapılmıştır. Verimler karşılaştırıldığında en iyi verim 18 kV voltajda sağlanmıştır.

pH, sıcaklık ve voltaj sabit tutularak 20, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarında ölçüm yapılmıştır ve ayrıca 20, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltilere 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilerek H₂O₂'in arıtmadaki etkisi gözlemlenmiştir.

H₂O₂ ilave edilmeden 20, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltilerin giderim verimleri karşılaştırıldığında 120. dakikada en yüksek verim 20 ppm'de elde edilmiştir.

20, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltilere 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂ ilave edildiğinde en iyi verim 50 ppm konsantrasyonunda, 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edildiğinde ise 100 ppm konsantrasyonunda sağlanmıştır.

Aynı konsantrasyonlardaki çözeltilerin kendi aralarında H₂O₂ ilavesiz, 6 mL (0,96 g/L) H₂O₂ ilaveli ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilaveli durumları karşılaştırıldığında; 20 ve 100 ppm için en iyi verim 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilavesi ile elde edilmiştir. 50 ppm konsantrasyondaki çözeltiler için 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilavesi ile sağlanan verimler 2 durum için de yaklaşık aynı çıkmıştır. Tüm konsantrasyonlar için H₂O₂ ilavesiz durumda en düşük verim elde edilmiştir.

Konsantrasyon ölçümleri yapılırken 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilmiş ve edilmemiş durum için; 20, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlardaki çözeltilerden giriş ve çıkış için 25'er mL numuneler alınarak TOK ölçümleri yapılmıştır. En yüksek verim % 41,24 oranında 50 ppm konsantrasyondaki numunede 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edildiği durumda elde edilmiştir.

Yüksek gerilimli elektrik deşarjı verilmeden, sadece H₂O₂'in etkisini gözlemlemek için 20, 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarda hazırlanan; sıcaklık ve pH'ı sabit tutulan çözeltilere 6 mL (0,96 g/L) ve 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilave edilmiştir. 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltiler için kayda değer bir verim elde edilmemişken; 20 ppm için 120. dakikada 6 mL H₂O₂ ilavesiyle % 15,96, 11 mL (1,76 g/L) H₂O₂ ilavesiyle % 34,13 verim elde edilmiştir. H₂O₂'in özellikle yüksek konsantrasyonlarda tek başına verimi etkilemediği fakat yüksek gerilimli elektrik deşarjı ile birlikte kullanıldığında verimi önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.2'de RO renk giderimi için yapılan diğer çalışmalarla kendi çalışmamız karşılaştırılmıştır. Deney şartları ve sonuçlar incelendiğinde yüksek gerilimli elektrik deşarjı teknolojisinin diğer ileri oksidasyon proseslerine oranla oldukça verimli olduğu görülmektedir.

Çizelge 5. 2. RO renk giderimi için yapılan diğer araştırmalarla kendi çalışmamızın karşılaştırılması

Referans	İleri Oksidasyon Prosesi	Çalışma şartları ve elde edilen verim
Rahul et al., 2007	Fotokatalitik renk giderimi (TiO ₂ /UV)	Sıcaklık= 25°C pH= natürel Süre= 420 dk Giriş çözelti konsantrasyonu= 50-100 mg/L 1 g/L katalist kullanıldığında verim= %70,7-55,1 (sırasıyla) 0,5 g/L katalist kullanıldığında verim= % 64,93-47,68 (sırasıyla) 5-6 saat UV radyasyonu uygulandığında her iki konsantrasyon için verim= % 85-95 aralığında bulunmuştur.
Su et al., 2011	Akışkan yataklı reaktör kullanılarak Fenton prosesi ile renk giderimi	Sıcaklık= 25°C pH= 3 Süre= 100 dk Giriş çözelti konsantrasyonu= ilk renk değerleri kullanıldı Fenton reaktif konsantrasyonları= Fe ⁺² = 2 mg/L H ₂ O ₂ = 100 mg/L SiO ₂ = 74,07 g/L Renk giderim verimi= % 98,1
Bilgi ve Demir, 2004	Fotooksidasyon	Sıcaklık= 20,8°C pH= 6,23 Süre= 120 dk Giriş çözelti konsantrasyonu= 50 mg/L Renk giderim verimi= % 80
Chen et al., 2012	Fotokatalitik renk giderimi	Sıcaklık=25°C pH = 2 Süre= 100 dk Giriş çözelti konsantrasyonu= 0,1 mM Fotokatalist= 1,0 mg/mL H ₂ O ₂ = 20 mmol/mL Renk giderim verimi= % 41
Bu çalışma	Yüksek gerilimli elektrik deşarjı	Sıcaklık=25°C pH = 3 Süre= 30 dk Giriş çözelti konsantrasyonu= 20 mg/L Akış hızı= 57 mL/dk Voltaj= 18 kV Renk giderim verimi= % 65,07 20 ppm+ 6 mL H ₂ O ₂ 120 dakikada renk giderim verimi= % 79,42 20 ppm+11mL H ₂ O ₂ 120 dakikada renk giderim verimi= % 96,18

Yapılan deneyler sonucunda metil oranj ve remazol oranj boyar maddelerinin yüksek gerilimli elektrik deşarjı ile arıtımında optimum parametre değerleri bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akbal, F., Balkaya, N., 2002. Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri. Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi, 47-55.
- Akiyama, H., 2000. Streamer Discharges in Liquids and Their Applications. The Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 7 (5), 646-653.
- Aksu, Z., 2003. Reaktif Dye Bioaccumulation By *Saccharomyces Cerevisiae*. Proses Biochemical, 38, 1437-44.
- Al-Qaradawi, S., Salman, S.R., 2002. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange As A Model Compound. Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry, 148(1-3), 161-168.
- Andreozzi, R., Marotta, R., 1999. Ozonation of p-Chlorophenol in Aqueous Solution. The Journal of Hazardous Materials, 69 (3), 303-317.
- Anonymous, 1996. Calgon Carbon Oxidation Technologies. The Accredited Online Training Handbook, Markham, Ontario, Canada.
- Anonymous, 1999. Alternative Disinfectants and Oxidants. United States Environmental Protection Agency, United States Environmental Protection Agency Guidance Manual, Washington.
- Arıcı, Y., 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Arslan, I. 2000. Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes. Bogaziçi Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- Ay, Z., 2002, Bentonit Üzerine Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Balcı, B., 2007. Atıksulardan Tekstil Boyarmaddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus Camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 74, Adana.
- Barmann, P., Kröl, S., Sunesson, A., 1996. Spectroscopic Measurements of Streamer Filaments in Electric Breakdown in a Dielectric Liquid. Journal of Physics D. Applied Physics, 29 (5), 1188-1196.

- Barocha,* , P., Anitaab, V., Saitoc, N., Takaia, O., 2008. Bipolar Pulsed Electrical Discharge for Decomposition of Organic Compounds in Water. *Journal of Electrostatics*, 66(2008), 294-299.
- Başer, İ., İnancı, Y., 1990. *Boyarmadde Kimyası*. İstanbul, Marmara Üniversitesi, 482, Teknik Eğitim Fakültesi,2.
- Bérroual, A., Zahn, M., Badent, A., Kisi, K., Schwabe, A.J., Yamashita, H., Yamazawa, K., Danikas, M., Chadband, W.G., Torshin, Y., 1998. Propagation and Structure of Streamer in Liquid Dielectrics. *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Electrical Insulation Magazine*, 14 (2), 6-17.
- Bian, W., Xiangli, Y., Shi, J., 2008. Enhanced Degradation of p-Chlorophenol in a Novel Pulsed High Voltage Discharge Reactor. *Journal Of Hazardous Materials*.
- Bian, W., Shi, J., Yin, X., 2009. Nitrogen Fixation into Water by Pulsed High-Voltage Discharge. *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions On Plasma Science*, 37, 1.
- Bilgi, S., Demir, C., 2004. Identification of Photooxidation Degradation Products of C.I. Reactive Orange 16 Dye by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Dyes and Pigments*, 66 (2005), 69-76.
- Birgül, A., 2006. *Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı*. Uludağ Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 119, Bursa.
- Bolton, J.R., Cater, S.R. (1994), *Homogenous Photodegradation of Pollutants in Contaminated Water*. *Aquatic and Surface Photochemistry*, Eds. Heiz, G.R., Zepp, R.G. And Crosby, D.G., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 467-490.
- Bolton, J.R., 2001b. *Ultraviolet Applications Handbook*. Canada, Bolton Photosciences Incorporated, Edmonton,. 40.
- Boudenne, J.-L., Cerclier, O., Galéa, J., Van Der Vlist, E., 1996. Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol at a Carbon Black Slurry Electrode. *Applied Catalysis A*, 143 (2), 185-202.
- Bozdoğan, A., 1984. *Atık Sulardaki Tekstil Boyar Maddeleri Renginin Devrettirilen Koagülant ile Giderilmesi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- Bragadin M., Perin G., Raccanelli S., Manente S., 1996. The Accumulation in Lysosomes of The Anionic Detergent Linear Alkylbenzene Sulfonate. *Environmental Toxicology and Chemistry*.
- Braithwaite, N.St.J., 2000. Introduction to Gas Discharges. *Plasma Sources Sciences. Technology*, 9 (4), 517-527.

- Brisset, J.L., 1997. Air Corona Removal of Phenols. *The Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (2), 179-183.
- Brisset, J.L., 1998. Removal of Pentachlorophenol from Water by AC Corona Discharge Treatment in Air. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 16, 363-342.
- Brown, M.A., Devito, S.C., 1993. Predicting Azo Dye Toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, 249-324.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Elect Rons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (2), 513-886.
- Carey, J.H., 1992. An Introduction to Advanced Oxidation Processes (AOP) for Destruction of Organics in Wastewater. *Water Pollution Research Journal of Canada*, 27 (1), 1-21.
- Cerniglia, C.E., Freeman, J.P., Franklin, W., Pack, L.D., 1982. Metabolism of Azo Dyes Derived From Benzidine, 3,3'-Dimethyl Benzidine, and 3,3'-Dimethoxybenzidine to Potentially Carcinogenic Aromatic Amines by Instential Microflora. *Carcinogenesis*, 3, 1255-1260.
- Chang J.S., Lawless P.A., Yamamoto J., 1991. Corona Discharge Processes. *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Plasma Science*, 19, 1152-1166.
- Chen, C.Y., Cheng, M.C., Chen, A.H., 2012. Photocatalytic Decolorization of Remazol Black 5 and Remazol Brilliant Orange 3R by Mesoporous TiO₂. *Journal of Enviromental Management*, 102 (2012), 125-133.
- Chung, K.T., Stevens, S.E., 1993. Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganisms and Helminits. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 2121-2132.
- Cing, S., Yeşilada, Ö., 2004. Astrazon Red Dye Decolorization by Growing Cells And Pellets of *Funalia Trogii*. *The Journal of Basic Microbiology*, 44,4, 263-269.
- Clarke, E.A., Anliker, R., 1980. *Organic Dyes and Pigments*. Springer, 181-215.
- Clements, J.S., Sato, M., Davis, R.H., 1987. Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Industry Applications*, IA-23 (2), 224-235.

- Člupek, M., Lukeš, P., Babický, V., Šunka, V., Štefečka, M., Skalný, J.D., 1998. Erosion of Iron Electrodes in Pulsed Corona Discharge in Water, in Book of Contributed Papers From 11th Symposium on Elementary Processes and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma, Part 2, Eds. Morvová M. And Hensel K., Liptovský Ján, Slovakia, 22-26 June 1998, 199-204.
- Contreras, S., M. Rodriguez, E. Chamarro, S. Esplugas, J. Casado, 2001. Oxidation of Nitrobenzene by UV/O₃: the Influence of H₂O₂ and Fe(III) Experiences in a Pilot Plant. Water Science and Technology, 44, 39-46.
- Çokay, E., Şengül, F., 2006. Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(2), 1-9.
- Copper, P., 1995. Colour in Dyehouse Effluent, Technical Executive Courtaulds Textiles. Nottingham.
- Cristea, D., Vilarem, G., 2006. Improving Light Fastness of Natural Dyes on Cotton Yarn. Dyes and Pigments, 70, 238-245.
- Çanakçı, D., 2010. Azo Boyarmadde Polimerlerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Tekstil Boyacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Doktora Tezi, 145, Adana.
- Çelikpaça, S., 2003. Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Sepiyolit Kullanılarak Giderilmesi. Balıkesir Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 83, Balıkesir.
- Çiçek, F., 2007. Buğday Kepeği ile Reaktif Mavi 19 Ve Reaktif Sarı 145 Boyalarının Adsorpsiyonu. Fırat Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 70, Elazığ.
- Davies, R.A., Hickling, A., 1952. Glow-Discharge Electrolysis. Part I. The Anodic Formation of Hydrogen Peroxide in Inert Electrolytes. Journal of the Chemical Society, 3595-3602.
- Demirci, Ö., 2006. Phanerochaete Chrysosporium'un Antioksidatif Sistemi Üzerine Astrazon Kırmızı FBL Tekstil Boyasının Etkisi. İnönü Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 53, Malatya.
- Deveoğlu, O., Karadağ, R., 2011. Genel Bir Bakış: Doğal Boyarmaddeler. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 23 (1), 21-32.
- Doğan, M., 2001. Sulu Ortamda Perlit'in Yüzey Yükünün ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Doktora Tezi, 186, Balıkesir.
- Dors, M., 2011. Plasma For Water Treatment. Centre for Plasma and Laser Engineering, The Szwalski Institute of Fluid-Flow Machinery Polish Academy of Sciences, Poland.

- Dönmez, G., 2002. Bioaccumulation of The Reaktif Textile Dyes by *Candida Tropicalis* Growing in Molasses Medium. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 363–66.
- Drobyshevskii, E.M., Dunyaev, Yu.A., Rozov, S.I., 1973. Sfericheskii Diafragmennyi Razryad V Elektrolitakh (Spherical Diaphragm Discharge in Electrolytes). *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 43 (6), 1217-1221.
- Eaton A.D., 2005. Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater. Washington, American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF), 21st. education, 2005.
- Eddy, T.L., Sedghinasab, A., 1988. The Type and Extent of non-LTE in Argon Arcs at 0.1-10 bar. *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Plasma Sciences*, 16, 444-452.
- Ekizoğlu, D., 2008. Demir III (Fe+3), Demir II (Fe+2), Bakır II(Cu+2), Seryum IV (Ce+4) İyonları Ve Bu İyonların Karışımı ile Modifiye Edilmiş Zeolit Minerali Varlığında Azo Boya Çözeltisinin Heterojen Foto Oksidasyonu. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 94, Gebze.
- Erkut, E., 2008. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi. Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 116, Eskişehir.
- Fridman, A., Kennedy, L., 2004. Plasma Physics and Engineering. Taylor and Francis, New York.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., 1999. TiO₂ Photocatalysis, Fundamentals and Applications. BKC, Incorporated, Tokyo.
- Gao, Z.Q., Yang, S.G., Ta, N., Sun, C., 2007. Microwave Assisted Rapid and Complete Degradation of Atrazine Using TiO₂ Nanotube Photocatalyst Suspensions. *The Journal of Hazardous Materials*, 145, 424–430.
- Getoff, N., 1996. Radiation-Induced Degradation of Water Pollutants-State of The Art, *Radiation Physics and Chemistry*. 47 (4), 581-593.
- Ghezzar, M.R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., Addou, A., 2007. Gliding Arc Plasma Assisted Photocatalytic Degradation of Anthraquinonic Acid Green 25 in Solution with TiO₂. *Applied Catalysis B. Environmental*, 72, 304–313.
- Glaze, W.H., 1990. Group report “What is the Composition of Organic Acids in Quatic Systems and How are They Characterized?”, in *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, eds. Perdue, E.M. and Gjessing, E.T. 75-95.

- Goheen, S.C., Durham, D.E., McCulloch, M., Heath, W.O., 1992. The Degradation of Organic Dyes by Corona Discharge. Proceedings of the Second International Symposium Chemical Oxidation. Technology for the Nineties, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 19-21 February 1992, 356-367.
- Goheen, S.C., Durham, D.E., McCulloch, M., Heath, W.O., 1994. The Degradation of Organic Dyes by Corona Discharge. Chemical Oxidation Technologies for the Nineties, Eckenfelder W.W., Bowers A.R., Roth J.A., Eds. Basel, CH Techomoic AG, 356-367.
- Gökkuş, Ö., 2006. Dispers Boyarmadde İçeren Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Giderimi. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 74, Sivas.
- Greene, J.C., Baughman, G.L., 1996. Effects of 46 Dyes on Population Growth of Freshwater Green Alga *Selenastrum Capricornutum*. Textile Chemical Color, 28, 23-30.
- Hao^{a,b}, X.L., Zhang^a, X.W., Lei^{a,*}, L.C., 2009. Degradation Characteristics of Toxic Contaminant with Modified Activated Carbons in Aqueous Pulsed Discharge Plasma Process. Elsevier, 47(2009), 153-161.
- Hayashi, D., Hoeben, W.F.L.M., Doms, G., Van Veldhuizen, E.M., Rutgers, W.R., Kroesen, G.M.W., 2000. Influence of Gaseous Atmosphere on Corona-Induced Degradation of Aqueous Phenol. Journal of Physics D. Applied Physics, 33 (21), 2769-2774.
- Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.C., Arvin, E., 1997. Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes. Eds. Förstner U., Murphy R.J. And Rulknes W.H., 2. Education, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Hochanadel, C.J., 1952. Effect of Cobalt γ -Radiation on Water and Aqueous Solutions. The Journal of Physical Chemistry, 56, 587-594.
- Hoeben, W.F.L.M., Van Veldhuizen, E.M., Rutgers, W.R., Kroesen, G.M.W., 1999. Gas Phase Corona Discharges for Oxidation of Phenol in an Aqueous Solution. Journal of Physics D. Applied Physics, 32 (24), L133-L137.
- Hoeben, W.F.L.M., 2000. Pulsed Corona-Induced Degradation of Organic Materials in Water. Eindhoven University of Technology, Doctor of Philosophy Thesis, The Netherlands.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews, 95 (1), 69-96.
- Hoigné, J., Bader, H., 1976. The Role of Hydroxyl Radical Reaction in Ozonation Processes in Aqueous Solutions. Water Research, 10, 377-386.

- Hoigné, J., 1997. Inter-Calibration of OH Radical Sources and Water Quality Parameters. *Water Science and Technology*, 35 (4), 1-8.
- Hoigné, J., 1998. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes, in *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 5, Part C, Quality and Treatment of Drinking Water II, Ed. Hrubec J., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 83-141.
- Hunt, J.P., Taube, H., 1952. The Photochemical Decomposition of Hydrogen Peroxide, Quantum Yields, Tracer and Fractionation Effects. *The Journal of the American Chemical Society*, 74, 5999-6002.
- Irmak, S., 2000. Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto Fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 62, Adana.
- Janča, J., Kuzmin, S., Maximov, A., Titova, J., Czernichowski, A., 1999. Investigation of The Chemical Action of The Gliding and "Point" Arcs Between the Metallic Electrode and Aqueous Solution. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19 (1), 53-67.
- Joglekar, H.S., Samant, S.D., Joshi, J.B., 1991. Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substituted Phenols. *Water Research*, 25 (2), 135-145.
- Joshi, A.A., Locke, B.R., Arce, P., Finney, W.C., 1995. Formation of Hydroxyl Radicals, Hydrogen Peroxide and Aqueous Electrons by Pulsed Streamer Corona Discharge in Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 41 (1), 3-30.
- Kara, S., Bektaş, N., 2004. Removal of Lead From Aqueous Solutions by Natural Clinoptilolite. *Equilibrium and Kinetic Studies Separation and Purification Technology*, 39, (2004) 189-200.
- Karataş, M., 2008. Tekstil Boyalı Atıksuların Biyolojik Arıtımı. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 96, Konya.
- Kargı, F., Çatalkaya, C.E., Uzuncar S., 2010. Hydrogen Gas Production From Waste Anaerobic Sludge by Electrohydrolysis: Effects of Applied DC Voltage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011), 2049-2056.
- Kaykıoğlu, G., Debik, E., 2006. Color Removal From Textile Wastewater With Anaerobic Treatment Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 2006/4, 59-68.
- Kıran, İ., 2008. Yüzey Aktif Maddelerin Demir (Fe³⁺) ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi Eşliğinde Heterojen Foto-oksidasyonu. Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 83, Gebze.

- Kitiş, M., Yiğit, N.Ö., Köseoğlu, H., Bekaroğlu, Ş.Ş., 2009. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları. Isparta, Süleyman Demirel Üniversitesi, 63.
- Kobayashi, K., Tomita, Y., Sanmyo, M., 2000. Electrochemical Generation of Hot Plasma by Pulsed Discharge in an Electrolyte. The Journal Physical Chemistry, B 104 (26), 6318-6326.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1.
- Kochany, J., Bolton, J. R., 1992. Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 2. Measurement of Primary Rate Constants for Reaction of OH• Radicals with Benzene and Some Halobenzenes Using an EPR Spin-Trapping Method following the Photolysis of H₂O₂. Environmental Science and Technology, 26, 2, 262-265.
- Kuskova, N.I., 1983. Mekhanizm Raprostraneniya Liderov V Vode (Mechanism of Leader Propagation in Water). Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 53 (5), 924-925.
- Kuskova, N.I., 1989. Mekhanizmy Formirovaniya Elektricheskogo Proboya V Vode (Mechanisms of Electrical Breakdown in Water). Pisma Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 15 (23), 56-60.
- Kütükcüoğlu, Ş.B., 2011. Azo Boyarmaddelerinin Fenton Prosesi ile Giderimi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 59, Eskişehir.
- Lang, P.S., Ching, W.-K., Willberg, D.M., Hoffmann, M.R., 1998. Oxidative Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene by Ozone in an Electrohydraulic Discharge Reactor. Environmental Science and Technology, 32 (20), 3142-3148.
- Lee, C., Lee, Y., Yoon, J., 2006. Oxidative Degradation of Dimethylsulfoxide by Locally Concentrated Hydroxyl Radicals in Streamer Corona Discharge Process. Chemosphere, 65, 1163-1170.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment. Chemical Reviews, 93 (2), 671-698.
- Lesaint, O., Gournay, P., 1994. On The Gaseous Nature of Positive Filamentary Streamers in Hydrocarbon Liquids. Influence of the Hydrostatic Pressure on the Propagation. Journal of Physics D. Applied Physics, 27 (10), 2111-2116.
- Li, J., Sato, M., Ohshima, T., 2007. Degradation of Phenol in Water Using a Gas-Liquid Phase Pulsed Discharge Plasma Reactor. Thin Solid Films, 515, 4283-4288.

- Lide, D.R., 1997. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 77th Edition, CRC Press, New York.
- Lin, K., Cooper, W.J., Nickelsen, M.G., Kurucz, Ch.N., Waite, T.D., 1995. Decomposition of Aqueous Solutions of Phenol Using High Energy Electron Beam Irradiation - A Large Scale Study. *Applied Radiation and Isotopes*, 46 (12), 1307-1316.
- Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95 (3), 735-758.
- Lisitsyn, I.V., Nomiyama, H., Katsuki, S., Akiyama, H., 1999a. Streamer Discharge Reactor for Water Treatment by Pulsed Power. *Review of Scientific Instruments*, 70 (8), 3457-3462.
- Lisitsyn, I.V., Nomiyama, H., Katsuki, S., Akiyama, H., 1999b. Thermal Processes in a Streamer Discharge in Water. *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 6 (3), 351-356.
- Little, L.W., Chillingworth, M.A., 1974. *Selected Dyes and Their Effect*. A.D.M.Institute, Editor. American Dye Manufacturers Institute, New York.
- Liu, Y., Sun, D., 2007. Development of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as Catalytic Wet Air Oxidation of Methyl Orange Azo Dye Under Room Condition. *Applied Catalysis B Environmental*, 72 (2007), 205-211.
- Locke, B.R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M.R., Chang, J.S., 2006. Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 882-905.
- Locke, B.R., Sato, M., Šunka, P., Chang, J.-S., In Press. Electrohydraulic Discharges and Non-Thermal Plasma for Water Treatment. *Advanced Oxidation Technologies, Fundamentals and Environmental Applications*, Ed. Al-Ekabi H. Wiley, New York.
- Loeffler, M., Schmidt, W., Schuhmann, R., Röttering, A., 2001. Treatment of Sewage Sludge with Pulsed Electric Fields. *International Conference on Pulsed Power Applications*, B.04.
- Lukes, P., 2001. Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge. *Institute of Plasma Physics AS CR, Doctor of Philosophy Thesis*, 117, Prague.
- Luňák, S., Sedlák, P., 1992. Photoinitiated Reactions of Hydrogen Peroxide in the Liquid Phase. *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 68 (1), 1-33.
- Malik, M.A., Ghaffar, A., Malik, S.A., 2001. Water Purification by Electrical Discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 10 (1), 82-91.

- Malkoç, R., 2008. Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtımının İncelenmesi. Cumhuriyet Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 83, Sivas.
- Malliou E., Malamis M., Sakellarides P.O., 1992. Lead and Cadmium Removal by Ionexchange. Water Science Technology, 25, 133-138.
- Marechal, M.L., Y.M. Slokar, T. Taufer, 1997. Decoloration of Chlorotriazine Reactive Azo Dyes with H₂O₂/UV. Dyes and Pigments, 33, 181- 289.
- Mededovic, S., 2007. Chemical Processes In Aqueous Phase Pulsed Electrical Discharges Fundamental Mechanisms and Applications to Organic Compound Degradation. The Florida State University, Doctor of Philosophy, 193, Florida.
- Mercimek, H.A., 2007. Trametes Versicolor'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları. Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 64, Adana.
- Meyer, U., 1981. Biodegradation of Synthetic Organic Colorants. Federation of European Microbiological Societies Symposium, 12, 371-385.
- Mills, A., Lehunte, S., 1997. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry, 108 (1), 1-35.
- MingChun, L., JongNan, C., MingJer, L., 2004. Oxidation of TNT by Photo-Fenton Process. Chemosphere, 57, 1107-1114.
- Nalbant, İ., 2006. Çimento Fabrikası Elektrofiltre Geri Dönüş Tozu ile Boyarmadde Adsorpsiyonu. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 83, Mersin.
- Nasser, E., 1971. Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics. Wiley-Interscience, New York.
- Njatawidjaja, E., Sugiarto, A. T., Ohshima, T., Sato, M., 2005. Decoloration of Electrostatically Atomized Organic Dye by the Pulsed Streamer Corona Discharge. Journal of Electrostatics, 63, 353-359.
- Özcan Y., 1978. Tekstil Elyaf Boyama Tekniği. İstanbul, İstanbul Üniversitesi.
- Peyton, G.R., Glaze, W.H. 1988. Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone, Environmental Science and Technology, 22 (7), 761-767.
- Piskarev, I.M., Rylova, A.E., Sevast'ya Nov, A.I., 1996. Formation of Ozone and Hydrogen Peroxide During an Electrical Discharge in the Solution-Gas System. Russian Journal of Electrochemistry, 32 (7), 827-829.

- Piskarev, I.M., 1999. Choice of Conditions of an Electrical Discharge for Generating Chemically Active Particles for the Decomposition of Impurities in Water. *Technical Physics*, 44 (1), 53-58.
- Pokryvailo, A., Wolf, M., Yankelevich, Y., Wald, S., Grabowski, L.R., Van Veldhuizen, E.M., Rutgers, W.R., Reiser, M., Glocker, B., Eckhardt, T., Kempenaers, P., Welleman, A., 2005. High-Power Pulsed Corona for Treatment of Pollutants in Heterogeneous Media.
- Pols, H.B., Harmsen, G.H., 1994. Industrial Wastewater Treatment Today and Tomorrow. *Water Science and Technology*, 30 (3), 109-117.
- Rahway N.J., 1968. The Merck Index. 8th education, Merck and Company.
- Rahul, A., Damodar, K., Jagannathan, K., Swaminathan, T., 2007. Decolourization of Reactive Dyes by Thin Film Immobilized Surface Photoreactor Using Solar Irradiation. *Solar Energy*, 81 (2007), 1-7.
- Rashed, M. N., El-Amin A. A., 2007. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous TiO₂ Under Different Solar Irradiation Sources. *International Journal of Physical Sciences*, 2 (3), 073-081.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77 (3), 247-255.
- Rodgers, J.D., Jedral, W., Bunce, N.J., 1999. Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols. *Environmental Science and Technology*, 33 (9), 1453-1457.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., Cater, S.R., 1996. The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1 (1), 18-26.
- Sahni M., Finney W.C., Locke, B.R., 2005. Degradation of Aqueous Phase Polychlorinated Biphenyls (PCB) using Pulsed Corona Discharge. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 8, 105-111.
- Sangster, D.F., 1971. Free Radical and Electrophilic Hydroxylation. *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Ed. Patai S., Part 1, Interscience, London, 133-191.
- Sato, M., Ohgiyama, T., Clements, J.S., 1996. Formation of Chemical Species and Their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *The Institute of Electrical and Electronics Engineers Transactions on Industry Applications*, 32 (1), 106-112.
- Sato M., Sun B., Ohshima T., Sagi Y., 1997. Non-Thermal Plasma Technology for Air Pollution Control. *The Second International Symposium Salvador, Brazil*.

- Sato, M., Yamada, Y., Sun, B., 1999. Pulsed Streamer Discharge in Water Through Pin Hole of Insulating Plate. *Electrostatics '99: Proceedings of the 10th International Conference*, Cambridge, UK, 28-31 March 1999, Ed. Taylor D.M., University Of Wales, Bangor, UK, Institute of Physics Conference Series. 163, 37-40.
- Sato, M., Kon-No, D., Ohshima, T., Sugiarto, A.T., 2005. Decoloration of Organic Dye in Water by Pulsed Discharge Plasma Generated Simultaneously in Gas and Liquid Media. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 8, 198–204.
- Sato, M., 2008. Enviromental and Biotechnological Applications of High- Voltage Pulsed Discharges in Water. *Plasma Sources Science and Technology*, 17, 024021.
- Sedlak, D.L., Andren, A.W., 1991. Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals. *Environmental Science and Technology*, 25, 1419-1427.
- Sengupta, S.K., Srivastava, A.K., Singh, R., 1997. Contact Glow Discharge Electrolysis: A Study on Its Origin in the Light of the Theory of Hydrodynamic Instabilities in Local Solvent Vaporization by Joule Heating During Electrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 427 (1-2), 23-27.
- Sengupta, S.K., Singh, R., Srivastava, A.K., 1998. A Study on the Origin of Nonfaradaic Behavior of Anodic Contact Glow Discharge Electrolysis. The Relationship Between Power Dissipated in Glow Discharges and Nonfaradaic Yields. *The Journal of The Electrochemical Society*, 145 (7), 2209-2213.
- Sharma, A.K., Locke, B.R., Arce, P., Finney, W.C., 1993. A Preliminary Study of Pulsed Streamer Corona Discharge for The Degradation of Phenol in Aqueous Solution. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10 (2), 209-219.
- Sharma, A.K., Camaioni, D.M., Josephson, G.B., Goheen, S.C., Mong, G.M., 1997. Formation and Measurement of Ozone and Nitric Acid in a High Voltage DC Negative Metallic Point-to-Aqueous-Plane Continuous Corona Reactor. *The Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2 (1), 239-247.
- Sharma, A.K., Josephson, G.B., Camaioni, D.M., Goheen, S.C., 2000. Destruction of Pentachlorophenol Using Glow Discharge Plasma Process. *Environmental Science and Technology*, 34 (11), 2267-2272.
- Shen, Y., Lei*, L., Zhang, X., Zhou, M., Zhang, Y., 2008. Improvement of Diagnostic Techniques and Electrical Circuit in Azo Dye Degradation by Hish Voltage Electrical Discharge. *Energy Conversion And Management*, 49 (2008), 2254-2263.

- Shi, J., Bian, W., Yin, X., 2009. Organic Contaminants Removal by the Technique of Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 924–931.
- Shin, W.T., Yiacoumi, S., Tsouris, C., Dai, S., 2000. A Pulseless Corona-Discharge Process for the Oxidation of Organic Compounds in Water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39 (11), 4408-4414.
- Shinido H., Inaba T., Imazu S., 1980. An Experimental Investigation of Nonequilibrium Effects in Wall-Confined Argon Plasma Arcs. *Journal of Physics D. Applied Physics*, 13, 805-815.
- Sigma-Aldrich, 2013. Reactive Orange 16. Erişim tarihi: 17.03.2013.
www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306509?lang=en®ion=TR.
- Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.
- Specht, K., Platzek, T., 1995. Textile Dyes and Finishes - Remarks to Toxicological and Analytical Aspects. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 91, 352-359.
- Spinks, J.W.T., Woods, R.J., 1976. *An Introduction to Radiation Chemistry*. 3rd Edition. Wiley, New York.
- Staehelin, J., Hoigné, J., 1982. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16 (10), 676-681.
- Su, C.C., Massakul, P.A., Ratanatamskul, C., Lu, M.C., 2011. Effect of Operating Parameters on Decolorization and COD Removal of Three Reactive Dyes by Fenton's Reagent Using Fluidized-Bed Reactor. *Desalination*, 278 (2011), 211-218.
- Sudoh, M., Kodera, T., Sakai, K., Zhang, J.Q., Koide, K., 1986. Oxidative Degradation of Aqueous Phenol Effluent with Electrogenenerated Fenton's Reagent. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 19 (6), 513-518.
- Sugiarto, A.T., Sato, M., 2000. Characteristics of Ring-to-Cylinder Type Electrode System on Pulsed Discharge in Water. In: *The 6th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation - Abstracts*, London, Ontario, Canada, 26-30 June 2000, 142-143.
- Sugiarto, A.T., Sato, M., Ogshima, T., Skalný, J.D., 2000. Formation of Radicals in Aqueous Solution by Pulsed Discharge Using Ring-To-Cylinder Electrode System. In: *Proceedings of the IEJ-ESA Joint Symposium on Electrostatics*, Eds. Oda T. and Crowley J.M., Kyodai Kaikan, Kyoto, Japan, 25-26 September 2000, 155-163.
- Sugiarto, A.T., Sato, M., 2001. Pulsed Plasma Processing of Organic Compounds in Aqueous Solution. *Thin Solid Films*, 386 (2), 295-299.

- Sugiarto, A.T., Ohshima, T., Sato, M., 2002. Advanced Oxidation Processes Using Pulsed Streamer Corona Discharge in Water. *Thin Solid Films*, 407, 174-178.
- Sugiarto, A.T., Ito, S., Ohshima, T., Sato, M., Skalny, J.D., 2003. Oxidative Decoloration of Dyes by Pulsed Discharge Plasma in Water. *Journal of Electrostatics*, 58, 135–145.
- Sun, Y., Pignatello, J.J., 1993. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Environmental Science and Technology*, 27 (2), 304-310.
- Sun, B., Sato, M., Clements, J.S., 1997. Optical Study of Active Species Produced by a Pulsed Streamer Corona Discharge in Water. *Journal of Electrostatics*, 39 (3), 189-202.
- Sun, B., Sato, M., Harano, A., Clements, J.S., 1998. Non-Uniform Pulse Discharge-Induced Radical Production in Distilled Water. *Journal of Electrostatics*, 43 (2), 115-126.
- Sun, B., Sato, M., Clements, J.S., 1999. Use of a Pulsed High-Voltage Discharge for Removal of Organic Compounds in Aqueous Solution. *Journal of Physics D. Applied Physics*, 32, 1908-1915.
- Sun, B., Sato, M., Clements, J.S., 2000. Oxidative Processes Occurring When Pulsed High Voltage Discharges Degrade Phenol in Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology*, 34, 509–513.
- Sun, B., Kunitomo, S., Igarashi, C., 2006. Characteristics of Ultraviolet Light and Radicals Formed by Pulsed Discharge in Water. *Journal of Physics D. Applied Physics*, 39, 3814–3820.
- Sun*, B., Aye, N.N., Gao, Z., Lv, D., Zhu, X., Sato, M., 2012. Characteristics of Gas-Liquid Pulsed Discharge Plasma Reactor and Dye Decoloration Efficiency. *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2012), 840-845.
- Šunka, P., Babický, V., Člupek, M., Lukeš, P., Šimek, M., Schmidt, J., Černák, M., 1999. Generation of Chemically Active Species by Electrical Discharges in Water. *Plasma Sources Science and Technology*, 8 (2), 258-265.
- Šunka, P., 2001. Pulse Electrical Discharges in Water and Their Applications. *Physics of Plasmas*, 8 (5), 2587-2594.
- Tezuka, M., Iwasaki, M., 2001. Plasma-Induced Degradation of Aniline in Aqueous Solution. *Thin Solid Films*, 386 (2), 204-207.
- Thornton, T.D., Savage, P.E., 1992. Phenol Oxidation Pathways in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 (11), 2451-2456.
- Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H., 1993. The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater. *Environmental Progress*, 12, 1, 54-60.

- Uhlenbusch, J.F, Ficher, E., 1971. Influence of Diffusion and Nonequilibrium Populations on Noble-Gas Plasmas in Electric Arcs. Proceedings of the The Institute of Electrical and Electronics Engineers, 69, 578-587.
- Van Der Zee, F.P., 2002. Anaerobic Azo Dye Reduction. Wageningen University, Doctoral Thesis, 142, The Netherlands.
- Van Der Zee, F.P., Villaverde, S., 2005. Combined Anaerobic-Aerobic Treatment of Azo Dyes-A Short Review of Bioreactor Studies. Water Research, 39, 1425-1440.
- Vardar, B., 2006. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 209, İstanbul.
- Von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M.N., Schuchmann, H.-P., 1997. The Fate of Peroxyl Radicals in Aqueous Solution. Water Science and Technology, 35 (4), 9-15.
- Walling, Ch., 1975. Fenton's Reagent Revisited. Accounts of Chemical Research, 8, 125-131.
- Wang^{a,*}, H., Lib, J., Quana, X., 2006. Decoloration of Azo Dye by a Multi-Needle-To-Plate High-Voltage Pulsed Corona Discharge System in Water. Journal of Electrostatics, 64(2006), 416-421.
- Welham, A., 2000. The Theory of Dyeing (And The Secret Of Life). Journal of The Society of Dyers and Colourists, 116, 140-143.
- Willberg, D.M., Lang, P.S., Hochemer, R.H., Kratel, A., Hoffmann, M.R., 1996. Degradation of 4-Chlorophenol, 3,4-Dichloroaniline and 2,4,6-Trinitrotoluene in an Electrohydraulic Discharge Reactor. Environmental Science and Technology, 30 (8), 2526-2534.
- Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G., 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent. Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41.
- Xinshu, N., Sujuan, L., Huihui, C., Jianguo, Z., 2011. Preparation, Characterization of Y³⁺-Doped TiO₂ Nanoparticles and Their Photocatalytic Activities for Methyl Orange Degradation. Journal of Rare Earths, 29 (3), 225.
- Yang, H., Zhang, X., Wen, S., Yuan, W., 2009. Decomposition of Organic Compounds in Water by Direct High Voltage Discharge. Chemical Engineering and Technology, 32, 6, 887-890.
- Yin, X., Bian, W., Shi, J., 2009. 4-Chlorophenol Degredation by Pulsed High Voltage Discharge Coupling Internal Electrolysis. Journal of Hazardous Materials, 166, 1474-1479.

- Zakharov, A.G., Maximov, A.I., Titova, Yu.V., 1998. Osnovnye Zakonomernosti Plazmo-Inicirovannogo Okisleniya Krasitelya Monokhlortriazinovogo Sinego V Vodnom Rastvore (General Regularities of Plasma-Initiated Oxidation of Monochlorotriazine Blue in Aqueous Solution). *Tekstil'naya Khimiya*, 13 (1), 20-24.
- Zanoni, M.V.B., Jeosadaque, J.S., Anderson, A.M., 2003. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on Titanium Dioxide Thin-Film Electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 157, 55–63.
- Zepp, R.G., Hoigne, J., Bader, H., 1987. Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water. *Environmental Science and Technology*, 21, 443-450.
- Zhan, C., Chen, F., Dai, H., Yang, J., Zhang, M., 2013. Photocatalytic Activity of Sulfated MO-Doped TiO₂ @ Fumed SiO₂ Composite, A Mesoporous Structure for Methyl Orange Degredation. *Chemical Engineering Journal*, 00445-2(13), 1385-8947.
- Zhang^{a,*}, R., Zhanga, C., Chenga, X., Wang, L., Wub, Y., Guana, Z., 2007. Kinetics of Decolorization of Azo Dye by Bipolar Pulsed Barrier Discharge in a Three-Phase Discharge Plasma Reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007), 105-110.
- Zhang, L., Sun, B., Xiaomei, Z., 2009. Organic Dye Removal from Aqueous Solution by Pulsed Discharge on the Pinhole. *Journal of Electrostatics*, 67, 62-66.
- Zhang^{a,*}, Y., Xionga, X., Hana, Y., Yuanb, H., Denga, S., Xiaoa, H., Shena, F., Wua, X., 2010. Application of Titanium Dioxide-Loaded Activated Carbon Fiber in a Pulsed Discharge Reactor for Degradation of Methyl Orange. *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010), 1045-1049.
- Zhang^{a,*}, Y., Han, Y., Xiong, X., Zhou, W., 2011. Effect of Activated Carbon in Pulsed Discharge Reactor for Degrading Methyl Orange. *Procedia Environmental Sciences*, 11 (2011), 662-667.
- Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y., Guan, Y., Yao, J., Xiao, L., Zeng, G., 2012. Effective Photocatalytic Decolorization of Methyl Orange Utilizing TiO₂ / ZnO / Chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination*, 286 (2012), 41-48.
- Zollinger, H., 1991. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Weinheim, VCH Publishers, 593.
- Zona, R., Schmid, S., Solar, S., 1999. Detoxification of Aqueous Chlorophenol Solutions by Ionizing Radiation. *Water Research*, 33 (5), 1314-1319.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Damla YAŞLIOĞLU

Doğum Yeri ve Yılı: Ankara/1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : damlayaslioglu@stud.sdu.edu.tr

Eğitim Durumu

Lise : Özel Samanyolu Fen Lisesi (2004)

Lisans : Selçuk Üniversitesi (2008)

Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi (2009- Devam ediyor)

Mesleki Deneyim

İller Bankası A.Ş. 2011-.....(halen)

Yayınları

Pehlivan, E., Yaşlıoğlu, D., Karaca, R., Yılmaztürk, D., 2008. Medya ve Çevre, Üniversite Öğrencileri III:Çevre Sorunları Sempozyumu, Fatih Üniversitesi, İstanbul, 399.

Pehlivan, E., Yaşlıoğlu, D., Karaca, R., Tosyalıoğlu, S., Can, H., 2008. İnek Gübresinin ; Suda Çözünebilir Maddelere ve Biyogaza Dönüşüm Verimine Isıl ve Kimyasal Önişlemlerin Etkisinin Araştırılması, Üniversite Öğrencileri III:Çevre Sorunları Sempozyumu, Fatih Üniversitesi, İstanbul, 444-450.