



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI SINIF TEKSTİL BOYALARININ ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLER İLE ARITIMINDA PROSES OPTİMİZASYONU VE SUYUN
YENİDEN KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hilal GÜNDOĞDU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2022

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI SINIF TEKSTİL BOYALARININ ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLER İLE ARITIMINDA PROSES OPTİMİZASYONU VE SUYUN
YENİDEN KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hilal GÜNDOĞDU
(21278033014)**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Orhan Taner CAN

Eş Danışman: Prof. Dr. Gamze VARANK

ARALIK 2022

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 21278033014 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hilal GÜNDOĞDU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “FARKLI SINIF TEKSTİL BOYALARININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMINDA PROSES OPTİMİZASYONU VE SUYUN YENİDEN KULLANIMININ İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Orhan Taner CAN**
Bursa Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof. Dr. Gamze VARANK**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN**
Bursa Teknik Üniversitesi

.....
Doç. Dr. Erhan GENGEÇ
Kocaeli Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 27 Aralık 2022



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Hilal GÜNDOĞDU

İmzası :

(Handwritten signature area)



Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren başta danışmanım Prof. Dr. Orhan Taner CAN'a; değerli fikirleriyle beni destekleyen, mesafelere rağmen her zaman yanımda hissettiren eş danışmanım Prof. Dr. Gamze VARANK'a ve optimizasyon çalışmalarındaki özverili desteğinden dolayı sayın hocam Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte manevi destekleri için aileme, Timurcan İLHAN'a ve araştırma görevlisi arkadaşlarım Arş. Gör. Tuba ARIDİL'e ve Arş. Gör. Gülayşe ÖZKAYMAK'a teşekkür ederim.

Aralık 2022

Hilal GÜNDOĞDU
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Problemin Tanımı	2
1.2 Tezin Amacı	3
2. SU KAYNAKLARI VE ENDÜSTRİYEL SU KULLANIMI	4
2.1 Türkiye’de Kullanılabilir Su Kaynakları	4
2.2 Endüstriyel Su Tüketimi	4
2.2.1 Tekstil endüstrisi ve endüstriyel su tüketimi	5
2.2.2 Tekstil endüstrisi atıksuları ve özellikleri	8
2.3 Türkiye’de Arıtılmış Atıksuların Yeniden Kullanımı	9
2.3.1 Su ayak izi	9
2.3.2 Atıksuların yeniden kullanım prosesleri	13
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER	16
3.1 Boyar Maddelerin Özellikleri	16
3.2 Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Sınıflandırılması	16
3.2.1 Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler	17
3.2.2 Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler	18
3.2.3 Endüstriyel uygulama yöntemlerine göre boyar maddeler	18
4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ BOYAMA ATIKSULARININ ARITILMASI	20
4.1 Boyama Atıksularının Karakterizasyonu	20
4.2 Boyama Atıksularının Arıtılması ve Renk Giderimi	20
4.2.1 Biyolojik arıtma yöntemleri	21
4.2.2 Fizikokimyasal yöntemler	21
4.2.2.1 Kimyasal oksidasyon	21
4.2.2.2 Kimyasal koagülasyon flokülasyon	22
4.2.2.3 Adsorpsiyon	22
4.2.2.4 İyon değiştirme	23
4.2.2.5 Membran prosesler	23
4.2.3 Elektrokimyasal yöntemler	24
4.2.3.1 Elektrooksidasyon	24
4.2.3.2 Elektrokoagülasyon	27
4.2.3.3 Elektrofenton	33
4.3 Tekstil Atıksularının Arıtılarak Yeniden Kullanılması	40

4.3.1 Tekstil endüstrisi su ayak izi	40
4.3.2 Tekstil endüstrisi atıksuyu yeniden kullanım prosesleri	41
5. MATERYAL VE METOT	45
5.1 Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri	45
5.2 Deney Düzenegi	46
5.2.1 Elektrokoksidasyon deney düzenegi	46
5.2.2 Elektrokoksidasyon deney düzenegi	47
5.3 Deneyisel Çalışma	48
5.3.1 Boyar maddelerin hazırlanması	48
5.3.2 Elektrokoksidasyon (EO) deneyi	49
5.3.3 Elektrokoksidasyon (EC) deneyi	50
5.4 Deneyisel Dizayn Yöntemi ve Veri Analizi	51
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
6.1 Kontrol Deneyleri.....	55
6.2 Regresyon Modelleri ve İstatistiksel Analiz	58
6.3 İşletme Parametrelerinin Etkisi	72
6.4 Arıtılan Atıksuyun Yeniden Kullanımının İncelenmesi.....	78
6.5 Öneriler.....	81
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ.....	97

KISALTMALAR

AB172	: Acid Black 172
AP	: Yeterli hassasiyet
BBD	: Box-Behnken Dizaynı
BDD	: Bor Katkılı Elmas
BR46	: Basic Red 46
C.I.	: Color Index
CV	: Varyans katsayısı
EC	: Elektrokoagülasyon
EO	: Elektrooksidasyon
mA	: miliamper
NF	: Nanofiltrasyon
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole
PAC	: Poly Aluminium Chloride
RO	: Ters osmoz
SEC	: Spesifik enerji tüketimi
SS	: Kareler toplamı
µm	: Mikrometre
µS	: Mikrosiemens

SEMBOLLER

H₂O₂	: Hidrojen peroksit
H₂SO₄	: Sülfürik asit
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
Ir	: İridyum
O	: Oksijen
Ru	: Rutenyum
Ti	: Titanyum
·OH	: Hidroksil radikali
δ_r	: İstatistiksel hata

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : İhracat değerlerine ve su ayak izlerine göre Türkiye'nin ihracatı (MIT, TÜİK, FAOSTAT, WFN).....	12
Çizelge 2.2 : Türkiye'de ithalatın değeri ve su ayak izi incelemesi (The Observatory, MIT, 2009; TÜİK, FAO, WFN).	13
Çizelge 3.1 : Çeşitli azo boya türlerinin temsili örnekleri (Rauf vd., 2011).....	18
Çizelge 4.1 : Alternatif EF prosesleri sınıflandırılması ve koşulları.	37
Çizelge 4.2 : Literatürde ileri arıtma proseslerinde Basic Red 46 boyar madde giderimi.	39
Çizelge 4.3 : Literatürde ileri arıtma proseslerinde Acid Black 172 boyar madde giderimi.	40
Çizelge 5.1 : Acid Black 172 boyar maddesinin özellikleri (PubChem, 2022a).....	45
Çizelge 5.2 : Basic Red 46 boyar maddesinin özellikleri (PubChem, 2022b).	46
Çizelge 5.3 : Elektrokoagülasyon prosesi bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri.	53
Çizelge 5.4 : Elektrokoksiasyon prosesi bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri.	54
Çizelge 6.1 : AB172 giderimi için Box-Behnken dizayn matrisi ile tahmini ve deneysel değerler.	59
Çizelge 6.2 : BR46 giderimi için Box-Behnken dizayn matrisi ile tahmini ve deneysel değerler.	60
Çizelge 6.3 : Model istatistiksel analizi.	61
Çizelge 6.4 : 6 Kuadratik model regresyon parametreleri ANOVA sonuçları.	62
Çizelge 6.5 : Optimum şartlar ve maksimum ulaşılabilecek giderim verimleri.	72
Çizelge 6.6 : Optimum şartlarda doğrulama deneyleri sonuçları.	72
Çizelge 6.7 : Boyama çözeltisinin hazırlanmasında kullanılması önerilen su kalite standartları (Vajnhandl & Valh, 2014).	79
Çizelge 6.8 : Boyama prosesinde yeniden kullanım için tavsiye edilen arıtılmış su için bazı kriterler (Vajnhandl & Valh, 2014).	79
Çizelge 6.9 : Doğrulama deneylerine ait giriş ve çıkış numuneleri.	80

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tekstil ürünlerinin imalatı ve tekstil ürünlerinin bitirilmesi için uygulanan tipik proses akım şeması, ana girdileri (T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı & Tübitak MAM, 2018).	7
Şekil 2.2 : Türkiye'de üretimin su ayak izi (a) Üretimin su ayak izi bileşenleri (b) Sektörlere göre üretimin su ayak izi (Pegram vd., 2014).	10
Şekil 2.3 : Türkiye'de tüketimin su ayak izi (a) Tüketimin su ayak izi bileşenleri (b) Sektörlere göre tüketimin su ayak izi (Pegram vd., 2014).	11
Şekil 3.1 : Color Index sınıflandırma örneği (Benkhaya vd., 2020).	17
Şekil 4.1 : EC ve EO mekanizmaları a: EC prosesi şematik gösterimi, b: EO prosesi şematik gösterimi, c: hidroksil radikalleri aracılığıyla doğrudan oksidasyon, d: aktif klor aracılığıyla dolaylı oksidasyon (Deng vd., 2020).	28
Şekil 4.2 : EC prosesinde elektrot bağlantı sistemleri (a) Paralel bağlı monopolar sistem (b) Seri bağlı monopolar sistem (c) Seri bağlı bipolar sistem.	29
Şekil 4.3 : EC prosesini etkileyen parametreler (Magnisali vd., 2022).	30
Şekil 4.4 : Alternatif EF prosesleri şematik gösterimi.	37
Şekil 4.5 : Pamuğun su ayak izi (TÜİK, WFN, CROPWAT).	41
Şekil 5.1 : Elektrooksidasyon deney düzeneği (1: elektrooksidasyon reaktörü, 2: peristaltik pompa, 3: DC güç kaynağı, 4: anot elektrot bağlantısı, 5: katot elektrot bağlantısı, 6: elektrotlar).	47
Şekil 5.2 : Elektrokoagülasyon deney düzeneği (1: manyetik karıştırıcı, 2: pleksiglas reaktör, 3: elektrotlar, 4: katot elektrotların bağlantısı, 5: anot elektrotların bağlantısı, 6: DC güç kaynağı).	48
Şekil 5.3 : Sentetik boya atıksuları (a) AB172; (b) BR46.	49
Şekil 5.4 : Thermo Scientific Evolution 201 UV-Visible spektrofotometre.	49
Şekil 6.1 : AB172 / EC kontrol deneyleri.	56
Şekil 6.2 : AB172 / EO kontrol deneyleri.	57
Şekil 6.3: BR46 / EC kontrol deneyleri.	57
Şekil 6.4: BR46 / EO kontrol deneyleri.	58
Şekil 6.5 : Pareto grafikleri (a) AB172/EC (b) AB172/EO (c) BR46/EC (d) BR46/EO.	67
Şekil 6.6 : Lineer, kuadratik ve interaktif terimlerin katkı yüzdeleri.	69
Şekil 6.7 : Tahmini ve deneysel değerlerin dağılım grafiği AB172-EC (a), AB172-EO (b), BR46-EC (c), BR46-EO (d).	70
Şekil 6.8 : Normal olasılık dağılım grafiği AB172-EC (a), AB172-EO (b), BR46-EC (c), BR46-EO (d).	71
Şekil 6.9 : EC 3-D grafikleri AB172 (a-b-c) – BR46 (d-e-f).	73
Şekil 6.10 : EO 3-D grafikleri AB172 (a-b-c) – BR46 (d-e-f).	74
Şekil 6.11 : Bursa ili tekstil boya ve apre firmaları.	82

FARKLI SINIF TEKSTİL BOYALARININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMINDA PROSES OPTİMİZASYONU VE SUYUN YENİDEN KULLANIMININ İNCELENMESİ

ÖZET

Tekstil endüstrisinde kumaş ve ipliklerin kalıcı olarak renklendirilmesinde kullanılan boyar maddelerin bir kısmı (yaklaşık %30) sabitlenmeden atıksuya geçmektedir. Bu atıksu yoğun renk konsantrasyonu, değişken pH değerleri ve tuz içeriği ile dikkat çekmektedir. Boyama atıksularında yoğun renk konsantrasyonuna sebep olan boyar maddelerin, kompleks polimer yapıları sebebiyle, biyolojik olarak parçalanabilirliği kısıtlıdır ve bu bileşiklerin istenen seviyede giderimi için yenilikçi arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, farklı sınıf tekstil boyalarının elektrokimyasal yöntemler ile arıtımında suyun yeniden kullanımının incelenmesi amacıyla boya ve elektrolitten oluşan çözeltiler hazırlanmıştır. Boyar maddenin, tekstil endüstrisinde suyun yeniden kullanımına etkisinin incelenmesi amacıyla tasarlanan deneylerde, asit ve bazik boyar madde sınıflarına ait Acid Black 172 (AB172) ve Basic Red 46 (BR46) boyar maddeleri kullanılmıştır. Boya çözeltilerinden renk giderimi için elektrokimyasal yöntemlerden elektrokoagülasyon (Fe ve Al elektrotlarla) ve elektrooksidasyon (Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅ ve BDD anotlarla) prosesleri optimize edilmiş ve arıtılan suyun yeniden kullanımı araştırılmıştır. Boyar madde giderimine etki eden parametreleri optimize etmek amacıyla Cevap Yüzey Yöntemi – Box Behnken Design (BBD) uygulanmıştır. BBD deneysel tasarımını gerçekleştirmek için Design Expert 11.0.1.0 yazılım programı kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon (EC) ve elektrooksidasyon (EO) prosesleri işletme parametreleri olan başlangıç pH değeri, uygulanan akım değeri ve reaksiyon süresi bağımsız değişken olarak, AB172 ve BR46 boyar maddelerinin giderim verimleri model cevapları olarak seçilmiştir. Model uygunluğunun kontrolü ve veri analizi için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır.

Sonuç olarak, BR46 boyar maddesi için EO prosesinde Ti/RuO₂-IrO₂ elektrot kullanılması durumunda, AB172 boyar maddesi için ise EC prosesinde Al elektrot kullanılması durumunda renk giderimi ve dolayısıyla suyun geri kazanılabilirliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Optimum şartlarda yürütülen deneylerde boyar madde bazında en yüksek giderim verimleri AB172 boyar maddesi için EC prosesi ile %93,4 iken; BR46 boyar maddesi için EO prosesi ile %94'tür. Ayrıca EC prosesi ile AB172 boyar madde gideriminin daha düşük enerji sarfiyatına sahip olduğu görülmüştür. Değerlendirmeler göstermektedir ki geliştirilen modeller uygulanarak en yüksek giderim verimlerinin elde edilebileceği optimum şartlar belirlenebilir.

Elektrokimyasal yöntemler ile deney şartlarına (pH, akım, reaksiyon süresi, elektrolit türü ve konsantrasyonu vs) bağlı olarak renk parametresinin neredeyse tamamen giderilebildiği görülmüştür. Elektrokimyasal yöntemlerden elektrokoagülasyon, elektrooksidasyona kıyasla, daha kısa reaksiyon süresinde boyar madde giderimi sağlamıştır ancak, elektrokoagülasyon prosesinde bertaraf edilmesi gereken flok boya çamurları oluşumu göz ardı edilmemelidir. Nihai olarak boyar madde gideriminde

elektrokimyasal yöntemler arıtılmış boyama atıksularının yeniden kullanımı için umut vaat eden prosesler olup, su tasarrufunun yanı sıra tuz geri kazanımı ve boyar madde tasarrufu da sağlayabilmektedir.

Anahtar kelimeler: İleri oksidasyon yöntemleri, elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon, tekstil atıksuyu, boyama atıksuyu, renk giderimi.



OPTIMIZATION THE TREATMENT OF DIFFERENT CLASSES OF TEXTILE DYES BY ELECTROCHEMICAL METHODS AND INVESTIGATION OF REUSE THE TREATED WATER

SUMMARY

Dyes are used in the textile industry for the permanent coloring of fabrics and yarns. Certain amount of the dye (almost %30) applied during the coloring of the fabric may pass into the wastewater without being fixed. This wastewater remarks with its intense color concentration, variable pH values and salt content. The biodegradability of dyestuffs, which cause intense color concentration in dyeing wastewater, is limited due to their complex polymer structure, and innovative treatment methods are needed to remove these compounds at the desired level.

In this study, synthetic solutions consisting of dye and electrolyte were prepared in order to examine the reuse of water in the treatment of different classes of textile dyes by electrochemical methods. Acid Black 172 (AB172) and Basic Red 46 (BR46) dyestuffs belonging to acid and basic dyestuff classes were used in the experiments designed for determining the effect of dyestuff on the reuse of water in the textile industry. Electrocoagulation (with Fe and Al electrodes) and electrooxidation (Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD anodes) processes were optimized and water reuse was investigated. Response Surface Method – Box Behnken Design (BBD) was applied to optimize the parameters affecting dyestuff removal. The Design Expert 11.0.1.0 software program was used to perform the BBD experimental design. Initial pH value, applied current value and reaction time, which are operating parameters of EC and EO processes, were chosen as independent variables, and the removal efficiencies of AB172 and BR46 dyestuffs were chosen as model responses. Analysis of variance (ANOVA) was used for checking model fit and data analysis.

As a result, when Ti/RuO₂-IrO₂ electrode is used in the EO process for BR46 dyestuff, and Al electrode is used in the EC process for AB172 dyestuff, it has been observed that color removal and thus water recovery are higher. In the experiments carried out under optimum conditions, the highest removal efficiencies on the basis of dyestuff were 93.4% with the EC process for AB172 dyestuff; for BR46 dyestuff, it is 94% with EO process. In addition, it has been observed that AB172 dyestuff removal with the EC process has lower energy consumption. Evaluations show that the optimum conditions for obtaining the highest removal efficiencies can be determined by applying the developed models.

It has been observed that color was removed almost completely by electrochemical methods depending on the experimental conditions (pH, current, reaction time, electrolyte type and concentration etc.). Electrocoagulation, one of the electrochemical methods, provided dyestuff removal less reaction time than electrooxidation, but the formation of dye flocs which must be disposed in the electrocoagulation process, should not be ignored. As a result, electrochemical methods in dyestuff removal are

promising processes for the reuse of treated dyeing wastewater and can provide salt recovery and dyestuff savings as well as water recovery.

Keywords: Advanced oxidation process, electrooxidation, electrocoagulation, textile wastewater, dyeing wastewater, color removal.



1. GİRİŞ

Renk, tekstil sektöründe bir kumaşın cazibesini arttıran en önemli özelliktir (Khatab vd., 2020). Endüstriyel uygulamalarda ürünlerin renklendirilmesi amacıyla 10 bin farklı boya ve pigment kullanıldığı tahmin edilmektedir (Chequer vd., 2013; Keyikoğlu, 2018). Tekstil sektöründe boyar maddeler çözünürlüklerine, uygulama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır. Çözünürlüklerine göre suda çözünebilen ve çözünmeyen boyar maddeler olmak üzere; uygulama yöntemlerine göre asit, bazik, reaktif, dispers, kükürt boyar maddeler vb olmak üzere; kimyasal yapılarına göre ise azo, nitro ve nitrozo, trifenilmetan, ftaleyn ve ksanten, antrakınon boyar maddeler olmak üzere sınıflandırılır.

Kullanılan boyar maddenin özelliğine göre ilave kimyasallar kullanılarak hazırlanan boya çözeltileri, tekstil sektöründe kumaş ve ipliklerin kalıcı olarak renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Halihazırda kullanılan boyaların birçoğu sentetik olup, genellikle kompleks bir kimyasal yapıya sahiptir. Dünyada kullanılan boyar maddelerin büyük bir kısmı anyonik bileşikler olan asit boyalardır ve üretilen boyaların %70'inin olduğu gibi, asit boyalar da kimyasal özelliklerine göre azo boyalar sınıfındandır. Azo bağların zayıf tükenme özellikleri dolayısıyla uygulanan boyanın %30'u sabitlenmeden atıksuya geçer (Irina, 2009; Somasiri vd., 2005).

Proses atıksuyu boyar maddelerin yanı sıra kimyasal, tuz, deterjan vb. içerikleri dolayısıyla alıcı ortam için olumsuz etkilere sahip olmasına rağmen tekstil atıksuyunda en dikkat çekici parametre renktir. Boya pigmentleri düşük konsantrasyonlarda dahi oldukça görünürdür. Estetik kaygılara ek olarak renkli atıksular deşarj edildikleri su kütlesini bulanıklaştırarak ışık geçirgenliğini azaltıp, alıcı ortamın ekosistemini negatif etkileyecek anoksik şartlara ortam hazırlamaktadır. Rengin dolaylı olarak sebep olduğu olumsuz etkilerin yanı sıra azo boyaların büyük bir kısmı, tehlikeli aromatik aminler sebebiyle, alıcı ortamda bitki ve hayvanlar için tehdit edici bir unsurdur. Gerek mevzuatlar gerekse çevresel ve ekolojik kaygılar sebebiyle bu atıksuların mutlaka arıtılarak deşarj edilmesi gerekmektedir. Özellikle son yıllarda birçok ülkede atıksu

deşarjına ilişkin yeni düzenlemeler ve yaptırımlar tekstil sektörünü yakından ilgilendirmektedir.

Atıksuların arıtılmasında en önemli husus atıksu karakterizasyonunun tam olarak bilinmesi ve bu karakterizasyona uygun arıtma prosesinin uygulanmasıdır. Üretimde kullanılan boyar madde ve yardımcı kimyasalların çeşitliliği arıtma proseslerini de çeşitlendirmektedir. Geleneksel olarak atıksular fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle arıtılabilmekte iken, tekstil atıksuyu gibi biyodirençli kompleks bileşikler içeren atıksular için biyolojik yöntemler sonuç vermemektedir. Özellikle renk parametresinin sorun olarak karşımıza çıktığı tekstil atıksularında aktif karbon gibi adsorpsiyon prosesleri sonuç verse de maliyet sebebiyle tercih edilmemektedir. Adsorpsiyon prosesleri gibi kimyasal arıtma da renk konsantrasyonunun istenen seviyelere düşürülmesini sağlamaktadır fakat arıtma esnasında yüksek maliyetli kimyasalların kullanımı ve sonucunda ise toprak kirliliğine sebep olabilecek kimyasal çamur meydana gelmesi bu yöntemin dezavantajlarından (Mohan vd., 2001).

Optimum arıtma yönteminin seçiminde en önemli kriterlerden biri, zararlı bir ikincil kirlletici üretilmeden mevcut kirliliğin optimum maliyet ile istenen seviyede giderilmesidir. Bu kapsamda elektrokimyasal yöntemler, ıslak oksidasyon, ozonlama ve fotokatalitik yöntemler gibi farklı arıtma yöntemleri denenmektedir. Bu yöntemler arasında çok yönlülük, etkili arıtma, esnek çalışma şartları ve maliyet etkinliği ile elektrokimyasal yöntemler dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif organikleri parçalayan “temiz reaktif” adı verilen elektrondur ve bu reaktif herhangi bir ikincil kirlletici veya çamur meydana getirmeksizin atıksuda üretilmektedir (Mohan vd., 2007).

Kullanılabilir su kaynaklarının kısıtlı olmasına karşın sektörde yüksek proses suyu tüketimi sebebiyle arıtılan atıksuyun yeniden kullanımı için optimum prosesler üzerine çalışmalar devam etmektedir.

1.1 Problemin Tanımı

Kullanılabilir su kaynaklarının kısıtlı olması, karşı karşıya kaldığımız iklim krizinin olumsuz etkileriyle önemli bir boyuta ulaşmaktadır. Yakın gelecekte muhtemel su krizinin olumsuz etkilerini hafifletmek amacıyla endüstrilerin proses sularını geri

kazanmaları önerilmektedir. Yüksek proses suyu tüketimine sahip endüstrilerde sürdürülebilir su yönetiminin sağlanmasına dair çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada yüksek proses suyu tüketen sektörlerden biri olarak karşımıza çıkan tekstil sektörüne ait boyama atıksularının ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılmasında proses optimizasyonu yapılarak arıtılan atıksuyun yeniden kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla boyama özelliklerine göre asit boyar maddeler sınıfına ait Acid Black 172 (AB172), ticari adıyla Isolan Black 2S-LD boyar maddesi ve bazik boyar maddeler sınıfına ait Basic Red 46 (BR46), ticari adıyla Astrazon Red FBL boyar maddelerinin sentetik çözeltileri ile çalışılmıştır.

2. SU KAYNAKLARI VE ENDÜSTRİYEL SU KULLANIMI

2.1 Türkiye’de Kullanılabilir Su Kaynakları

Türkiye, mevcut 112 milyar m³ kullanılabilir su kaynağının %39’undan yararlanabilmekte ve bu miktarın %11’i sanayide kullanılmaktadır (T.C. Kalkınma Bakanlığı, 2019). TÜİK tarafından yayınlanan Su ve Atıksu İstatistikleri raporuna göre, 2018 yılında su kaynaklarından 17,5 milyar m³ su çekilirken; 2020 yılında 18,2 milyar m³ su çekilmiştir (Türkiye İstatistik Kurumu, 2020). Kullanılabilir su kaynaklarına olan talep günden güne artmaktadır. Türkiye, coğrafi olarak su kaynaklarının kıt olduğu Orta Doğu’da yer almaktadır. Yılda kişi başına düşen kullanılabilir su miktarı 1000 m³’ten daha az ülkeler su fakiri olarak sınıflandırılmakta olup ülkemiz, 2013 yılı itibarıyla yılda kişi başına düşen 1500 m³ kullanılabilir su miktarı ile su azlığı çeken ülkeler arasındadır (T.C. Kalkınma Bakanlığı, 2019). Kullanılabilir su kaynaklarından tüketilen miktarın mevcut su kaynaklarına oranlanması olarak tanımlanan su stresi seviyesi, Türkiye’de 2009 yılında %33,52 iken, 2019 yılında %45,71’e yükselmiştir (The World Bank, 2019). Yükselen su stresi seviyesi ile su kıtlığına dair endişeler artmakta ve alınması gereken önlemler zorunlu hale gelmektedir. Bu endişelere ek olarak, iklim değişikliğinin olumsuz etkileri de düşünüldüğünde gelecekte su kıtlığı yaşamamak adına sürdürülebilir su yönetimi sağlanmalıdır.

2.2 Endüstriyel Su Tüketimi

Endüstriyel tesislerde üretim öncesinde, üretim esnasında ve üretim sonrasında olmak üzere birçok aşamada suya ihtiyaç duyulmaktadır. TÜİK’in 2016 yılı verilerine göre, en fazla proses suyunun tüketildiği sektör kimyasalların ve kimyasal ürünlerin imalatı sektörü iken; ikinci olarak en fazla proses suyunun tüketildiği sektör tekstildir. Yüksek miktarda proses suyu kullanımının yanı sıra, tekstil ürünlerinin üretildiği tesisler ağırlıklı olarak Marmara Bölgesi’nde bulunması sebebiyle bu bölgedeki su stresi

seviyesini arttıran önemli bir faktör olarak karşına çıkmakta ve bu durum sektörde etkili proses suyu yönetimini zorunlu kılmaktadır (Çapar & Yetiş, 2018).

2.2.1 Tekstil endüstrisi ve endüstriyel su tüketimi

Latince “texere” kelimesinden türeyen tekstil örme ya da dokuma anlamına gelmektedir. Dokumacılığın tarihi tam olarak bilinmemekle birlikte M.Ö 4000 yıllarında başladığı tahmin edilmektedir. Anadolu’da ise 3000 yıldan daha fazla süredir tekstil ticareti yapıldığı bilinmektedir. Tarihte, birçok kültürde boyanmış ipekler, dokunmuş basmalar ve keten duvar halıları gibi tekstil ürünleri tespit edilmiştir (Uludağ İhracatçı Birlikleri, 2020). Yakın geçmişte ise gelişen teknoloji ve sanayileşmenin etkisiyle tekstil sektöründe üretim hız kazanmış olup, fabrika sistemine geçilmiştir.

Günümüzde tekstil endüstrisinde tek tip bir üretim modeli bulunmamakla birlikte aynı tesiste farklı proses kombinasyonları bulunabilmektedir. Tekstil ürünlerinin imalatı için kullanılan genel bir üretim akışı:

- İplik hazırlık ve üretim süreçleri; harman-hallaç, tarak, cer, fitil, ring eğirme, bobin yapma, katlama ve büküm aşamalarından,
- Dokuma-örme kumaş üretimi; haşıllama, dokuma ve örme aşamalarından,
- Kumaş/iplik terbiye-boyama işlemleri; kasar, ağartma, merserizasyon, boyama, yıkama, durulama, yumuşatma, apre ve kurutma aşamalarından oluşmaktadır (T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı & Tübitak MAM, 2018).

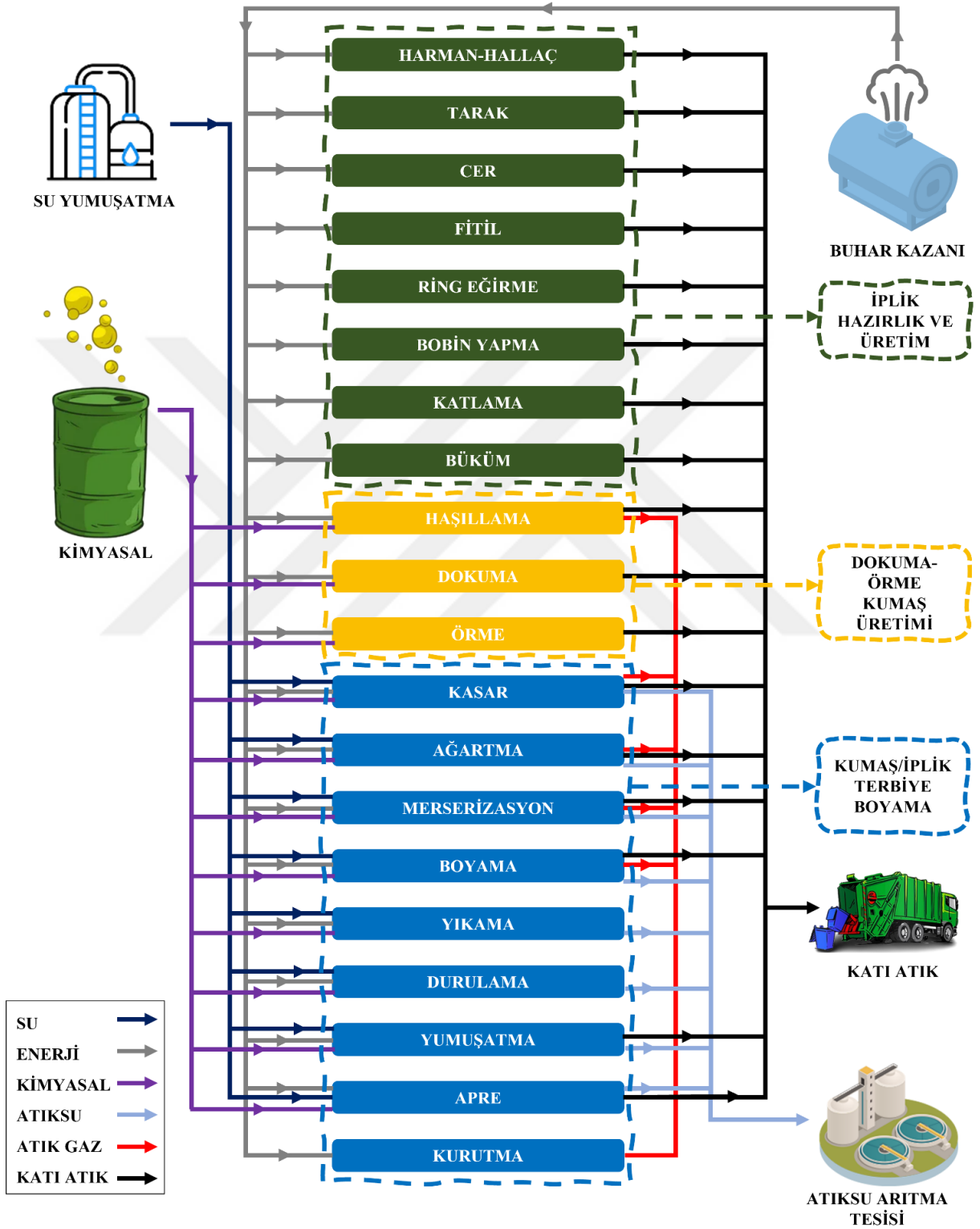
İplik hazırlık ve üretim süreçleri, harman-hallaç adı verilen, üretilmek istenen iplik özelliklerine göre harman reçetesine uygun bir şekilde ham maddelerin karıştırılması adımı ile başlamaktadır. Ardından karışımdaki lifleri açma ve paralel hale getirme işlemi için taraklama yapılmaktadır. Cer adımı ise tarak makinesinden kaynaklı uygunsuzluklar giderilmektedir. Fitil, eğirme işlemine hazırlık amacıyla ürünün inceltilerek ve büküm verilerek dayanımının arttırıldığı adımdır. Ring eğirme aşamasında ipliğin eğirilerek masuraya sarılması sağlanır. İpliğin masuralara çapraz olarak sarıldığı bobin yapma adımının ardından katlama ve büküm aşamaları ile iplik hazırlık ve üretim süreci tamamlanır. İplik hazırlık ve üretim süreçleri adımlarında proses girdisi enerji ve hammadde iken, proses çıktısı ürün (iplik) ve katı atıklardır.

Dokuma-örme kumaş üretimi sürecinin ilk adımı, çözgü ipliklerine dokuma esnasında mukavemeti kazandıran haşıllama işlemidir. Mukavemeti arttırılan çözgü ipliklerinin dokuma işlemi, ipliklerin birbirinin üzerine geçirilerek bağlanması ile gerçekleştirilirken; örme işlemi belirlenen desenlere göre iğne benzeri örgü malzemeleri ile ilmekler atılmasıyla gerçekleştirilir. Dokuma-örme kumaş üretim süreci, bitkilerden elde edilen selülozik malzemeler (pamuk, suni ipek, keten vb.), hayvanlardan elde edilen kumaşlar (yün, ipek, tiftik vb.) ve yapay olarak üretilen sentetik kumaşlar (naylon, polyester, akrilik vb.) olmak üzere çeşitli sınıflandırmalara sahiptir. Dokuma-örme kumaş üretimi süreçleri adımlarında proses girdileri enerji, kimyasal ve iplik iken; proses çıktıları ürün (kumaş), atık gaz ve katı atıktır. Proses çıktısı olarak katı atık karakterizasyonu, dokunan veya örülen kumaşın türüne (yün, ipek, sentetik vb.) bağlı olarak değişmektedir.

Kumaş terbiye-boyama süreci; kumaş üzerinde yer alan kir, yağ, çığıt kalıntıları benzeri istenmeyen maddelerden uzaklaştıran kasar işlemi ile başlamaktadır. Ardından ağartma işlemi ile ürün doğal renginden arındırılarak beyazlatılır. Parlak görünüm kazandırmak amacıyla ön terbiye işlemi olarak kimyasalla merserizasyon işlemi, sonrasında ise kumaşa nihai kullanıcı taleplerine göre renklendirme amacıyla boyama işlemi yapılır. Boyanan kumaş, istenen efektler, temizlik ve yumuşaklık gibi farklı özelliklerin sağlanması amacıyla çeşitli yıkama işlemlerine tabi tutulur. Yıkanan kumaşın durulanmasının ardından farklı işlemler sebebiyle sertleşen kumaşın yeniden yumuşaklığını kazanması amacıyla yumuşatma işlemi uygulanır. Kumaşın istenen amaç doğrultusunda kullanılmadan önce temizlenmesi, parlatılması gibi bitim işlemlerinin uygulandığı adım bitirme işlemleri veya apre olarak adlandırılır. Tüm işlemlerin ardından ürünün üzerinde kalan nemin veya suyun uzaklaştırılması amacıyla kurutulur. Kumaş terbiye-boyama süreçleri adımlarında proses girdileri kumaş, proses suyu, enerji ve kimyasal iken; proses çıktıları talep edilen amaçlar doğrultusunda kullanılmaya hazır boyanmış kumaş, atıksu, atık gaz ve katı atıktır. Proses çıktısı olarak atıksu karakterizasyonu, kumaşın terbiyesi ve boyanması esnasında kullanılan kimyasallar ve boya çeşitlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Tekstil endüstrisinde genel olarak üretim girdileri ham madde, kimyasal, enerji ve proses suyu iken; üretim çıktıları ürün başta olmak üzere atıksu, atık gaz ve katı atıktır. Tekstil ürünleri üretim tesislerinde proses akım şeması ve proses girdileri, kullanılan

teknolojilere ve nihai kullanıcı taleplerine göre değişebilmektedir. Tekstil ürünlerinin imalatı ve tekstil ürünlerinin bitirilmesi için uygulanan tipik proses akım şeması, ana girdileri ve çıktıları Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 : Tekstil ürünlerinin imalatı ve tekstil ürünlerinin bitirilmesi için uygulanan tipik proses akım şeması, ana girdileri (T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı & Tübitak MAM, 2018).

Günümüzde gerek ihtiyaç gerekse moda anlayışı sebebiyle tekstil ve hazır giyim sektöründe üretim her geçen gün artmaktadır. Artan üretim hacminin sonucunda sektörel hammadde, kimyasal, enerji ve su tüketimi artarken, üretilen atıkların miktarı da artmaktadır. Halihazırda yüksek proses suyu tüketimine sahip tekstil endüstrisinde, her geçen gün artan üretime istinaden aynı oranda proses suyu tüketimi, dolayısıyla ortaya çıkan atıksu miktarı artmaktadır. TÜİK tarafından yayınlanan Sanayide Su Tüketimi raporuna göre tekstil ürünlerinin imalatı için sektörde 176 182 300 m³ su temin edilmekte olup, bu suyun 160 477 300 m³'ü proses suyu olarak tüketilmekte ve ardından atıksu olarak karşımıza çıkmaktadır (Çapar & Yetiş, 2018).

2.2.2 Tekstil endüstrisi atıksuları ve özellikleri

En yüksek ikinci proses suyu tüketimine, dolayısıyla atıksu hacmine, sahip tekstil sektöründe atıksuların arıtılması önem arz etmektedir (Çapar & Yetiş, 2018). Atıksuların arıtılması için öncelikli olarak sektörel üretimde kullanılan materyallere, bir başka deyişle üretimde kullanılan ve dolaylı olarak atıksuyun içeriğinde bulunan muhtemel kirleticilere odaklanılmalıdır.

Tekstil fabrikalarında üretim, kuru ve yaş proseslerden oluşmaktadır. Önemli miktarda proses suyunun tüketildiği ıslak proses sonucunda yüksek kirlilik içeriğine sahip atıksu ortaya çıkar (Yaseen & Scholz, 2019a). Sektöre ait atıksuda en dikkat çekici ve yoğun olarak karşılaşılan parametre renktir. Boyar maddelerin sahip olduğu renk pigmentleri oldukça düşük konsantrasyonlar da dahi görünürdür. Renkli atıksu alıcı ortamı bulanıklaştırarak ışık geçişini engeller ve alıcı ortamda anoksik etkilere sebep olur. Direkt ya da dolaylı olarak olumsuz etkileri sebebiyle tekstil atıksuları alıcı ortama deşarj edilmeden önce uygun prosesler ile arıtılmalıdır. Tekstil atıksularında öne çıkan renk parametresinin yanı sıra, pH ve tuzluluk değerleri de oldukça yüksektir.

Tekstil atıksularının karakterizasyonu, farklı üretim süreçlerine ve kullanılan boyar maddelerin türüne göre büyük bir dalgalanma göstermektedir. Atıksu karakterizasyonunun değişkenliği sebebiyle, tekstil atıksularında tek bir yöntemden bahsedilememekte ve bu atıksuların arıtımının optimize edilmesi gerekmektedir (H. Chen vd., 2021).

2.3 Türkiye’de Arıtılmış Atıksuların Yeniden Kullanımı

Tatlı su kaynakları, tüm dünya ülkeleri için kritik bir doğal kaynaktır. Ekonomik gelişmeler ile birleşen hızlı kentleşme ve nüfus artışı, dünya çapında tatlı su talebinin artmasına ve hem yüzey hem de yeraltı sularının kirlenmesine yol açmıştır (Krishnamurti vd., 2012). Endüstriyel atıksu, evsel atıksu, tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan kirliliklerin kontrolsüzce deşarjı su kaynaklarının sürdürülemez kullanımına yol açmaktadır (Ding & Ghosh, 2017). Su azlığı çeken ülkeler arasında olan Türkiye’de, kullanılabilir su kaynaklarının sürdürülebilirliğinin sağlanması ve mevcut su kaynaklarının kirlenmesinin önlenmesi amacıyla atıksuların arıtılarak yeniden kullanımı üzerine çalışmalar artmaktadır. Öncelikli olarak arıtılmış atıksular sanayide kullanım suyu, hanelerde tuvaletlerde sifon suyu, park/bahçe sulama suyu olarak yeniden kullanım oranı %80 seviyesine ulaşmıştır (T.C. Kalkınma Bakanlığı, 2019).

Muhtemel su krizinin yakın gelecekte yaşanma potansiyeli, yüksek proses suyu ihtiyacı olan sektörleri yakından ilgilendirmektedir. İlerleyen yıllarda ise sektörel üretimde sürdürülebilir su yönetimi endüstriler için bir tercih değil zorunluluk olacağı açıkça görülmektedir. Sürdürülebilir üretim için öncelikli olarak büyük su ayak izine sahip endüstrilere odaklanılmalıdır.

2.3.1 Su ayak izi

Su kullanım kapsamını gösteren su ayak izi, işletmelerin ürettiği ürün için tüketilen tatlı su hacmi olarak ifade edilir ve bir ürünün veya hizmetin ortaya çıkışında üretim zinciri boyunca kullanılan tatlı su hacmini ölçen çevresel bir göstergedir. Bu kavram ilk defa Arjen Hoekstra tarafından ortaya koyulmuştur. İnsan faaliyetlerinin su kaynakları üzerindeki etkisini gözlemlememizi sağlayan su ayak izi tüketilen, buharlaşan ve kirlenen su hacmini kapsamaktadır.

Gömülü, saklı, gölge veya harici su olarak adlandırılan farklı tanımlarla benzerlik gösteren su ayak izi, sadece kullanılan su hacmini değil, bu suyun türünü de gösterir (Pegram vd., 2014). Su ayak izi mavi, yeşil ve gri olmak üzere 3 sınıfa ayrılır. Mavi su ayak izi üretim süreçlerinde tüketilen yüzey suyu ve yeraltı suyu hacmini ifade ederken, yeşil su ayak izi tüketilen yağmur suyu hacmini ifade eder. Gri su ayak izi ise mevcut kirliliğin istenen su kalitesinin sağlanması amacıyla bertaraf edilmesi veya azaltılması amacıyla kullanılan tatlı su miktarıdır (*Water Footprint Calculator*, 2017).

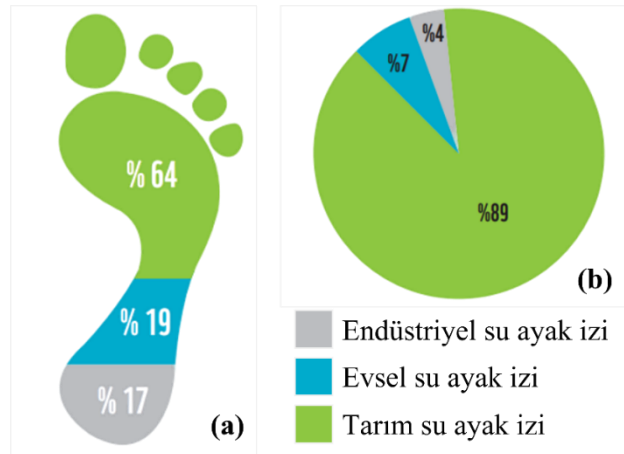
Su ayak izi tercih edilen zaman dilimine bağılı olarak gün, ay veya yıl olarak ölçülerek ifade edilebilir ve her zaman birim ürün veya hizmet başına tüketilen tatlı su hacmi olarak belirtilir. Proseslerin su ayak izi ölçüldüğünde genellikle birim zamandaki su hacmi olarak ifade edilir. Bu birim, o süre içinde ölçülen ürün birimlerine bölündüğünde, birim ürün başına su hacmi olarak da ifade edilebilir (Galli vd., 2011).

Kaynaklardan çekilen su hacmi yerine tüketilen su hacmine odaklanan su ayak izi geleneksel su istatistiklerinden farklı olarak su kullanımı ile ilgili alternatif bir göstergedir. Bir ülkenin su ayak izi hesaplanırken iç ve dış su ayak izi dikkate alınmalıdır. İç su ayak izi ülkenin su kaynaklarının tüketilmesi sonucunda hesaplanan değer iken, dış su ayak izi ithal edilen ürün veya hizmet veyahut da başka bir ülkede üretilen ürünler için hesaplanan değerdir (Pegram vd., 2014).

Türkiye'nin su ayak izi üretim, ihracat, ithalat ve tüketim olmak üzere incelenmiştir.

Üretimin su ayak izi

Üretimin su ayak izi, ülkede üretilen mal ve hizmetlerin meydana gelmesi için mevcut kullanılabilir tatlı su kaynaklarından üretim için kullanılan su miktarıdır. Türkiye'de üretimin su ayak izi yaklaşık 139,6 milyar m³/yıl iken, bu hacmin mavi, yeşil ve gri su ayak izi oranları Şekil 2.2-a'da verilmiştir (Pegram vd., 2014). Sektörlerde üretim için kullanılan su ayak izi miktarının endüstriyel, evsel ve tarım olarak oranları ise Şekil 2.2-b'de belirtilmiştir.

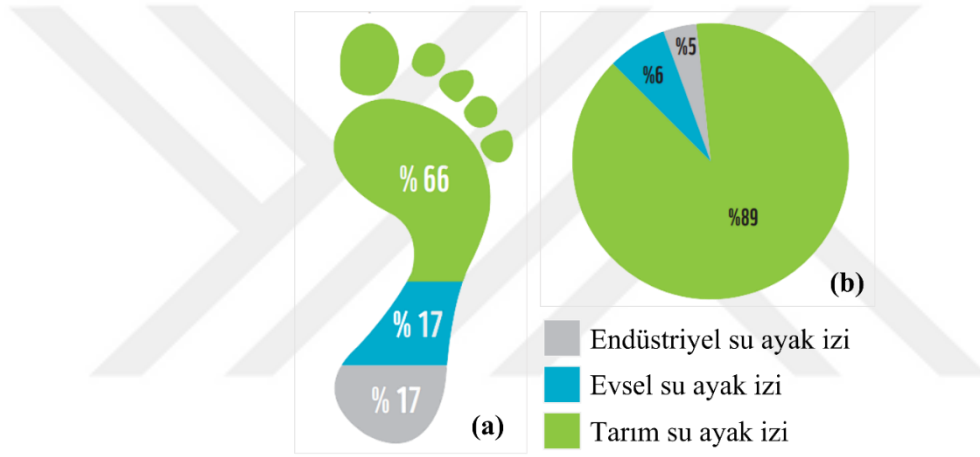


Şekil 2.2 : Türkiye'de üretimin su ayak izi (a) Üretimin su ayak izi bileşenleri (b) Sektörlere göre üretimin su ayak izi (Pegram vd., 2014).

Üretimin su ayak izinde mavi, yeşil ve gri su ayak izi olmak üzere alt kırılımlara bakıldığında ülkenin sürdürülebilir su yönetimine sahip olup olmadığı da anlaşılabilmektedir.

Tüketimin su ayak izi

Tüketimin su ayak izi, ülkede tüketilen mal ve hizmetlerin meydana gelmesi için mevcut kullanılabilir tatlı su kaynaklarından kullanılan su miktarıdır. Türkiye’de tüketimin su ayak izi yaklaşık 140,2 milyar m³/yıl iken, bu hacmin mavi, yeşil ve gri su ayak izi oranları Şekil 2.3-a’da verilmiştir (Pegram vd., 2014). Sektörlerde üretim için kullanılan su ayak izi miktarının endüstriyel, evsel ve tarım olarak oranları ise Şekil 2.3-b’de belirtilmiştir.



Şekil 2.3 : Türkiye'de tüketimin su ayak izi (a) Tüketimin su ayak izi bileşenleri (b) Sektörlere göre tüketimin su ayak izi (Pegram vd., 2014).

Ülkemizdeki tüketimin su ayak izini farklı ülkelerle kıyaslayabilmek adına kişi başına düşen su ayak izi hesaplanmıştır. 1996-2005 yıllarına ait verilere göre Türkiye’de kişi başına tüketimin su ayak izi miktarı 1.642 m³/yıl ile dünya ortalaması olan 1.385 m³/yıl değerinden neredeyse %20 fazladır. Ülkemizde tüketilen ürünlerin türüne ve yetiştirildiği iklime bağlı olarak değişen mavi su ayak izi de dünya ortalamasının üzerindedir.

TÜİK verilerine göre Türkiye’de içme ve kullanma amacıyla kişi başına düşen su miktarı 216 litredir. Su ayak izi kapsamında ise Türkiye’de kişi başı günlük doğrudan ve dolaylı su tüketimi 5.416 litredir ve bu miktar doğrudan tüketime ek olarak dolaylı olarak ürün ve hizmetler vasıtasıyla tüketilen su miktarını da kapsamaktadır (Pegram vd., 2014).

İhracatın su ayak izi

Üretimin su ayak izinin bir kısmı ihracat yoluyla yurt dışına gönderilen mal ve hizmetlere aittir ve bu miktar ihracatın su ayak izi olarak ifade edilir. Ülkemizde üretilip tüketim amacıyla yurt dışına mal ve hizmet gönderilebilirken aynı zamanda ham madde ithal edip işlendikten sonra da ihraç edilebilmektedir. Buna örnek olarak ihraç edilen pamuklu tekstil ürünlerinin bir kısmının ithal pamuk tiftiği ile üretilmesi olarak ifade edilebilir.

Tekstil ürünleri %20'lik ihracat değerine karşılık, ihracatın su ayak izinin %42'sini oluşturduğu Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1 : İhracat değerlerine ve su ayak izlerine göre Türkiye'nin ihracatı (MIT, TÜİK, FAOSTAT, WFN)

Ürün Türü	Toplam İhraç Değeri (%)	İhracatın Su Ayak İzi (%)
İşlenmemiş tarım ürünleri	6	19
Tekstil ürünleri	20	42
İşlenmiş tarım ürünleri	4	34
Mineral, cam & metal ürünleri	33	
Makine, motorlu taşıt, elektronik vb.	30	5
Diğer	7	
Toplam	100	100

İthalatın su ayak izi

Ülkenin ithal ettiği mal ve hizmetlerin üretimi için kullanılan tatlı su miktarı ithalatın su ayak izi olarak tanımlanır. Türkiye'de ithal edilen ürünlerin büyük bir kısmı buğday ve pamuktur. Çizelge 2.2'ye göre %3 ithalat değerine karşın, %60 ithalat su ayak izi ile ülkemizin pamuk ve buğday gibi su yoğun tarımsal hammaddeleri ithal ettiği görülmektedir.

Çizelge 2.2 : Türkiye’de ithalatın değeri ve su ayak izi incelemesi (The Observatory, MIT, 2009; TÜİK, FAO, WFN).

Ürün Türü	Toplam İthalat Değeri (%)	İthalatın Su Ayak İzi (%)
İşlenmemiş tarım ürünleri	3	60
Tekstil ürünleri	6	14
İşlenmiş tarım ürünleri	4	18
Mineral, cam & metal ürünleri	49	
Makine, motorlu taşıt, elektronik vb.	35	8
Diğer	3	
Toplam	100	100

Gelişen ekonomi ve artan nüfus ve modernleşen günümüz yaşantısı ile tatlı suya olan talep hızla artmaktadır. Yaşamsal ve sektörel ihtiyaçlar sebebiyle su olağanüstü bir öneme sahiptir ve etkili su yönetimi bir tercih değil zorunluluktur.

2.3.2 Atıksuların yeniden kullanım prosesleri

Arıtılmış atıksuların geri kazanımı ve yeniden kullanımı ile ilgili yasal düzenleme 20.03.2010 tarihinde ve 27527 sayılı Resmî Gazetede yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Tarımda ve sanayide arıtılmış atıksu kullanımının teşvik edilmesi ile kullanılabilir tatlı su kaynaklarından çekilen su miktarının azaltılması amaçlanmaktadır. Dünya’da kullanılabilir tatlı su kaynaklarının sınırlı, coğrafi olarak eşit dağılmaması ve halihazırda karşı karşıya olduğumuz iklim krizinin olumsuz etkileri sebebiyle atıksuların arıtılarak yeniden kullanımı üzerine çalışmalar günden güne hız kazanmaktadır.

Döngüsel ekonominin değişen politikalarını takiben su yönetimindeki paradigmalardan değişmesi sonucunda atıksuyun, özellikle dünyanın kurak bölgelerinde talep ve arzı dengelemek için, bir su kaynağı olarak ele alınması giderek yaygınlaşmaktadır. Salgot ve Folch (2018) tarafından yapılan çalışmada atıksuların arıtılması ve yeniden kullanım teknolojileri ile atıksu arıtma tesisleri artık enerji tüketicileri olarak görülmeyip, enerji açısından nötr olabilecek bir tesis olarak incelenmeye başlandığı

belirtilmiştir. Kuraklık ve coğrafi bölgelere göre su kaynaklarının sınırlı olması durumu dikkate alındığında atıksuların arıtılarak alternatif bir su kaynağı haline getirilmesi nihai bir çözüm olarak sunulabileceği raporlanmıştır (Salgot & Folch, 2018).

Ofori vd. (2021) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise arıtılmış atıksuyun tarımsal sulama için uygunluğunu araştırılarak artıları ve eksileri ortaya konmuştur. Bu hususta faydaların yanı sıra çevre, sağlık ve ekonomi açısından zorluklar da mevcuttur. Bazı faydalar ve dezavantajlar kolayca karakterize edilebilirken, diğerleri karmaşık ve yereldir. Kolayca anlaşılabilir dezavantajlardan bazıları patojenlere ve ağır metallere maruz kalma riski ve toprağın tuzlanması örnek verilebilirken, avantajlara ise su kaynaklarının korunması ve tasarrufu örnek verilebilmektedir. Yeniden kullanım planının fizibilitesi teknik, sosyal ve ekonomik konuları içeren bir dizi faktöre bağlıdır. Bu konuların değerlendirilmesi, alan deneyiminin yanı sıra yeterli ve sağlam araçlar gerektirir. Çalışmada arıtılmış atıksuyun sulama için uygun bir alternatif su kaynağı olma ihtimalinin yüksek olduğu sonucuna varılırken, olumsuz etkileri azaltmak için risklerin tespit edilmesi gerektiği vurgulanmıştır (Ofori vd., 2021).

Han vd. (2021) tarafından yürütülen çalışmada ise atıksuya göre arıtma tekniği seçilmesi gerektiği gibi, seçilen tekniğe göre de elde edilen verimler ve maliyetler değişeceği raporlanmıştır. Atıksu deşarj maliyetleri ve tatlı suyun yüksek maliyeti dikkate alındığında, yalnızca su tüketiminin ve çevresel etkilerin azaltılması ile değil, aynı zamanda arıtılmış suyun ve değerli bileşiklerin geri kazanılması ile de avantaj sağlanarak su geri kazanım teknolojileri uygun maliyetli hale gelir. Dolayısıyla, bu teknolojilerin ekonomik açıdan uygulanabilir olması yaygınlaşmalarında önemli bir rol oynamaktadır (Han vd., 2021).

Yenilikçi su arıtma teknolojileri olarak atıksuların yeniden kullanım kalitesinde arıtılmasında nanoteknolojinin kullanıldığı prosesler karşımıza çıkmaktadır. Uzun yıllardır birçok farklı arıtma teknolojileri kullanılmaktadır fakat son 40 yılda nanomalzemelerin kullanımı ile bu arıtma tekniklerine yeni bir soluk getirilmiştir. Bu amaçla son yıllarda nanopartiküller ve nanomembranlar (polimerik membranlar) tasarlanan arıtma proseslerinde sıkça kullanılmaktadır. Nanopartiküllerin yüksek yüzey alanı toksik iyonları organik ve inorganik çözünenlerden verimli bir şekilde uzaklaştırmak için idealdir. Membran teknolojisi ile su ve atıksu arıtımında devrim niteliğinde gelişmeler göstermektedir. Bununla birlikte tıkanma sorunu için ucuz ön

arıtma teknolojileri uygulayarak veya membranlar geliştirilebilir. Atıksuların arıtılarak yeniden kullanımı sadece endüstrilerin çevre üzerindeki etkilerini azaltmakla kalmayacak, aynı zamanda tatlı su kaynakları üzerindeki baskıyı da azaltacaktır. Bu, özellikle nüfus artışının ve su kaynaklarını sınırlı olduğu su sıkıntısı çeken ülkelerde önemlidir (Manikandan vd., 2022).

Atıksuların arıtılarak endüstriyel proseslerde yeniden kullanılma potansiyeli belirlenerek, konu ile ilgili araştırmalar desteklenmelidir.



3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYAR MADDELER

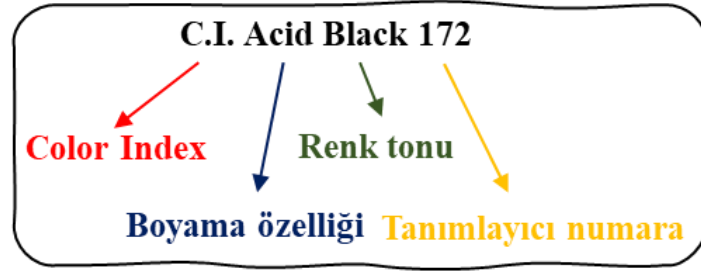
3.1 Boyar Maddelerin Özellikleri

Tekstil endüstrisinde boyar maddeler 4000 yıldan daha uzun bir süredir varlığını sürdürmektedir. Tekstil sektöründe kumaş ve ipliklerin kalıcı olarak renklendirilmesinde sıklıkla kullanılan boyalar bağlayıcı, çözücü, pigmentler ve katkı maddeleri olmak üzere farklı bileşenlerden oluşmaktadır. Boyama aşamasında kullanılan yardımcı kimyasallar sayesinde boyar maddenin tekstil materyaline tutunması sağlanır. Boyanacak materyal, uygun konsantrasyon, pH ve sıcaklık koşullarında yardımcı kimyasalların varlığında doğal bir afiniteye sahip olup, boya çözeltisini veya sulu dispersiyonu kolayca emer (Christie, 2015). Aromatik bir bileşik olan boyaların sahip oldukları renk, kromofor grubun varlığı ile sağlanır. Bir kromofor, delokalize elektronlar içeren konjuge çift bağlardan oluşan radikal bir konfigürasyondur. Yaygın kromoforik konfigürasyonlardan bazıları azo ($-N=N-$), karbonil ($=C=O$), karbon ($=C=C=$), karbon-nitrojen ($>C=NH$ veya $-CH=N-$), nitrozo ($-NO$ veya $-NH-OH$), nitro ($-NO_2$ veya $=NO-OH$) ve kükürt ($C=S$) konfigürasyonlarıdır (Allen & Koumanova, 2005).

Son 150 yıla kadar, sentetik boyaların keşfinden önce sınırlı sayıda doğal boya maddeler var iken, sentetik boyaların keşfi ile beraber üretimdeki artış nedeniyle boyar maddelerin sınıflandırılmasını zorunlu hale getirmiştir.

3.2 Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin uluslararası tanınırlığı 1925 yılında Birleşik Krallık'ta boyacılar topluluğu ile Amerikan tekstil kimyagerleri derneği tarafından başlatılan bir referans veri tabanı olan Color Index ile sağlanmaktadır. Color index (C.I.) numaralandırma örneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Color Index sınıflandırma örneği (Benkhaya vd., 2020).

Color index, C.I. kısaltması ile ifade edilirken bu kısaltmanın ardından boyama özelliğine göre boyanın sınıfı ve renk tonu yer alır. Tanımlayıcı numara ise kronolojik olarak verilir (Christie, 2015).

Tekstil endüstrisinde boyar maddeler kimyasal yapılarına ve endüstriyel uygulamalarına göre sınıflandırılmaktadır (Benkhaya vd., 2017, 2020).

3.2.1 Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve çözünmeyen boyar maddeler olarak sınıflandırılır. Boyar madde sentezi esnasında başlangıç bileşenleri arasında çözünen grup içermese de bu molekül sonradan boya çözeltisine eklenerek çözünmesi sağlanabilir.

Suda çözünen boyar maddeler

Bu boyar maddeler tuz oluşturabilen gruba sahiptir ve sahip oldukları tuz grubuna göre anyonik, katyonik ve zwitter iyon karakterli boyar maddeler olmak üzere üçe ayrılır. Anyonik suda çözünen boyar maddeler genellikle sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerinin sodyum tuzlarını içermektedir. Katyonik suda çözünen boyar maddelerde çözünürlüğü sağlayan grup asitler ile tuz oluşturmuş halde bulunur. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler ise boyama ortamına göre bazik veya nötral davranış gösterirler.

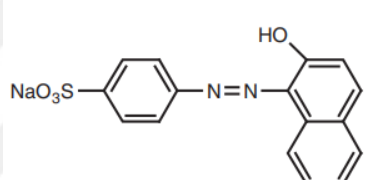
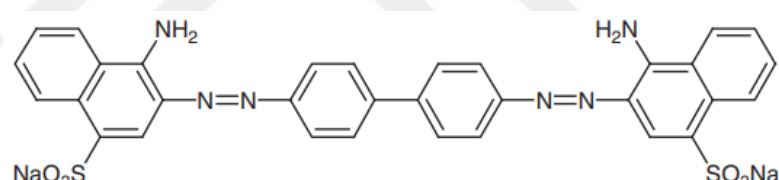
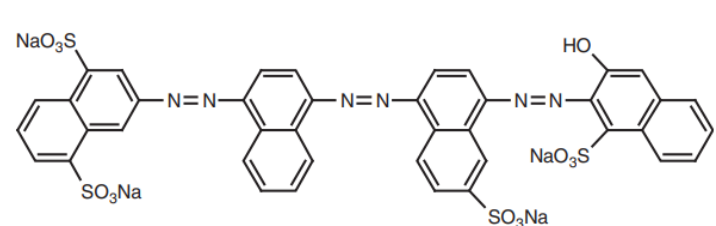
Suda çözünmeyen boyar maddeler

Bu boyar maddeler dispersiyon metodu ile uygulanan substratta çözünen, organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler, pigmentler olmak üzere alt sınıflara ayrılır.

3.2.2 Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Kromoforlara bağlı olarak boyalar trifenilmetan, azo, difenilmetan, ox- azin, ksanten vb. gibi sınıflandırılabilir. Bunlar arasında özellikle tekstil uygulamalarında kullanılmakta olan azo boyalar, sentetik renklendiricilerin %60 ila %70'ini oluşturmaktadır. Azo boyalar, en az biri, bazen de her ikisi aromatik (benzen veya naftalin halkaları) gruplara bağlanan nitrojenden nitrojene çift bağ ($-N=N-$) ile karakterize edilir. Moleküldeki $-N=N-$ gruplarının sayısına bağlı olarak azo boyalar monoazo, diazo, triazo olarak sınıflandırılabilir (Rauf vd., 2011). Her bir azo boya türlerinin temsili örneği Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Çeşitli azo boya türlerinin temsili örnekleri (Rauf vd., 2011).

Sınıf	Temsili boya	Molekül yapısı
Monoazo	Orange II	
Diazo	Congo Red	
Triazo	Direct Blue 71	

Azo bağlar ve ilişkili oldukları kromoforlar ve oksokromlar tarafından azo boyaların rengi belirlenir. Bu boyalarda $-N=N-$ bağlarının bölünmesi veya parçalanması boyaların renginin bozulmasına yol açar (Rauf vd., 2011).

3.2.3 Endüstriyel uygulama yöntemlerine göre boyar maddeler

Tekstil endüstrisinde boyar maddeler uygulama özelliklerine göre asit, bazık, direkt, dispers, reaktif, vat, kükürt, solvent boyar maddeler gibi sınıflara ayrılmaktadır.

Asit Boyar Maddeler

Asit boyar maddeler, asidik boya banyosunda uygulanması sebebiyle bu ismi almaktadır. Genellikle asit boyalar, sülfonik asitlerin sodyum tuzları veya bazen karboksilik asit tuzları olmaları sebebiyle sulu çözeltide anyoniktir. Bu boyar maddeler naylon, poliamid elyaf, yün ve ipek gibi kumaşların boyanmasında kullanılmaktadır.

Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Bazik veya katyonik olarak anılan boyar maddeler moleküllerinde pozitif yüke sahiptir. Bu boyalar, renkli bazların katyonik çözünür tuzlarıdır. Bazik boyalar, elektrostatik çekimin olduğu anyonik karakterli ham maddeye uygulanır (Çelebi vd., 2017). Tekstil endüstrisinde akrilik elyafların boyanmasında sıkça kullanılan bazik boyalar, 80-90°C’de kumaşa etkili bir şekilde bağlanır (Çelebi & Özdoğan, 2018).

Direkt Boyar Maddeler

Kumaşın boyanmasında herhangi bir ön işlem yapılmadan, doğrudan boyanabilen boyar maddeler direkt boyar maddeler olarak anılmaktadır. Asit boyar maddeler ile bu boyar maddeler arasında keskin bir sınır yoktur.

Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyar maddeler, hidrofobik özelliği sebebiyle suda oldukça az çözünmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı dispers boyar maddeler oldukça ince öğütülmüş olarak çözeltide süspanse halde bulunurlar. Süspanse haldeki boya çözeltisi elyaf ile buluştuğunda, boyar maddenin kumaş içinde çözünmesi ile boyama işlemi gerçekleşir (Şahin, 2006).

Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddelerin özelliği, rengi veren kromofor grubun yanında reaktif bir çözünürlük sağlayan gruba sahip olmalarıdır. Bu boyalar ikinci en büyük boya sınıfıdır. Bu boyalar tekstil liflerindeki proteinlerin amin veya sülfidril grupları ile kovalent bir bağ oluşturma yeteneğine sahiptirler (Benkhaya vd., 2016, 2017).

4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ BOYAMA ATIKSULARININ ARITILMASI

4.1 Boyama Atıksularının Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisinde 1 kg üretim için yaklaşık 200 litre su kullanıldığı tahmin edilmektedir (Yaseen & Scholz, 2019b). Yüksek proses suyu tüketimiyle dikkat çeken tekstil endüstrisinde, kullanılan proses suyunun %90-95'i kadar atıksu oluşmaktadır. Proses aşamalarından kumaş ve ipliklerin kalıcı olarak renklendirilmesi amacıyla yapılan boyama işlemi esnasında kullanılan boyar maddeler kısmi olarak atıksuya karışır. Oldukça düşük konsantrasyonlarda bile görünür olan boyar maddeler atıksuyu renklendirir. Renkli atıksuların alıcı ortama deşarjı ile ilgili yalnızca estetik kaygılar değil, aynı zamanda bazı boyaların sucul ekosistemde sebep olabilecek toksik etkileri sebebiyle çevresel kaygılar da vardır (Banat vd., 1996; Lu vd., 2010). Alıcı ortama doğrudan deşarjı durumunda suya bulaşan kimyasallar güneş ışığını bloke eder ve biyolojik oksijen ihtiyacını arttırır. Bu nedenle sucul ortamdaki fotosentez ve reoksijenasyon sürecini engeller ve deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmaları gerekir (Ghaly vd., 2014).

4.2 Boyama Atıksularının Arıtılması ve Renk Giderimi

Tekstil atıksularının boya konsantrasyonları geniş bir değer aralığında olduğu raporlanmaktadır. Abid vd. (2012) Irak'taki bir tekstil endüstrisi çıkış suyunda 20 ila 50 mg/l boya konsantrasyonu olduğunu bildirmiştir (Abid vd., 2012). Bununla birlikte Ghaly vd. (2014) boyahanelerden boşaltılan atıksuların boya konsantrasyonlarının 10 ila 250 mg/l gibi geniş bir aralıkta değiştiğinden bahsetmiştir (Ghaly vd., 2014). Ancak, atıksu içerdiği boyar maddelerin yanı sıra çevreye zarar verebilecek çok sayıda kimyasal da içermektedir. Boyama atıksularının arıtılmasında farklı metotlar kullanılabilir. Bu yöntemler biyolojik, fizikokimyasal ve elektrokimyasal olarak sınıflandırılmaktadır.

4.2.1 Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik yöntemler, sudaki veya atıksudaki bileşiklerin bakteriler tarafından metabolizma yoluyla daha basit bileşiklere indirgenmesi esasına dayanır. Bu indirgenme reaksiyonları aerobik (serbest oksijen varlığında) veya anaerobik (serbest oksijen olmaması durumunda) koşullar altında gerçekleşebilir. İndirgenme reaksiyonları ortamdaki metalik maddelerin (örneğin Cu, Zn vb) türü ve konsantrasyonu, organizma popülasyonu, pH değeri, sıcaklığı gibi faktörlere bağlıdır. Tekstil atıksuyunun biyolojik yöntemler ile giderilmesinde birçok çalışma raporlanmıştır. Lewinsky ve Lin & Lo, biyolojik yöntemlerin KOİ ve bulanıklığın giderilmesinde etkili olduğu ancak, renk gideriminde yetersiz olduğunu ifade etmiştir (Lewinsky, 2007; S. H. Lin & Lo, 1997).

Ali (2010) tarafından yapılan çalışmada, sentetik boya çeşitlerini absorplamanın yanı sıra parçalama yeteneğine sahip alg, bakteri, mantar ve mayalar gibi biyolojik organizmaların boyar madde gideriminde kullanılması önerilmiştir (Ali, 2010).

Sektörde sıkça kullanılan azo boyaların katabolizması ise iki aşamada gerçekleşir; ilk olarak aminleri oluşturan azo bağların kırılması ve ikincisi aromatik aminlerin aerobik ortamda toksik olmayan moleküllere katabolize edilmesi (Chequer vd., 2011). Boyaların içerdiği azo bağların tamamen parçalanması için bakterilerin aerobik ve anaerobik koşullar altında gerçekleştirdiği faaliyetlerden faydalanmak için teknikler geliştirilmektedir (Bhatia vd., 2017).

4.2.2 Fizikokimyasal yöntemler

Atıksu arıtımında fiziko-kimyasal yöntemlerin kullanımı kolay olmakla beraber bu yöntemler, her zaman uygun maliyetli ve çevre dostu olmayabilir (de Gisi vd., 2016). Bertaraf edilmesi gereken ikincil kirletici olarak çamur oluşumu ve yüksek elektrik tüketimi bu yöntemin dezavantajlarından (Demirbas, 2009; Khandare & Govindwar, 2015). Bunlara ek olarak yöntemlerin tek basamaklı değil, çok aşamalı ve uzun bekletme sürelerine sahip olması da bu yöntemin eksileridir.

4.2.2.1 Kimyasal oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, elektronların oksitleyici bir reaktiften oksitlenen kimyasal türlerle transferini içeren bir yöntemdir. Bu yöntem ile bozunabilir kirletici maddelerin

zararsız ürünlere dönüştürülmesi amaçlanır. Ozon, hidrojen peroksit, klor, sodyum hipoklorit gibi oksitleyiciler oksidan olarak kullanılmaktadır.

Klor bileşikleri ile tekstil endüstrisi boyama atıksuları gibi yoğun renk konsantrasyonuna sahip atıksuların oksidasyonu mümkündür. Bu yöntemde, azo bağların parçalanmasını başlatan ve hızlandıran klor ile boya molekülünün amino grubuna saldırılır. Ortamın artan klor konsantrasyonu ve azalan pH değeri ile renk giderim verimi artmaktadır. Bununla birlikte çevresel endişeler sebebiyle klor içeren kimyasalların tüketimi, alıcı ortama ulaşan Cl bileşiklerinin sebep olacağı olumsuz etkiler sebebiyle sınırlandırılmalıdır (Slokar & Majcen Le Marechal, 1998).

4.2.2.2 Kimyasal koagülasyon flokülasyon

Kimyasal koagülasyon-flokülasyon yöntemi, suda veya atıksuda floklar oluşturarak, bunların birleşmesi ve çökmesi amacıyla kimyasal kullanılması esasına dayanılır. Suda oluşturulan flokların çökmesi aracılığıyla suda bulunan istenmeyen kirleticilerin giderilmesi amaçlanır. Fakat kimyasal koagülasyon ve flokülasyon yönteminin dezavantajı olarak maliyetli ve değerli kimyasalların kullanılarak atık çamur haline gelmesi ve bu atık çamurun da bertaraf edilmesi gereken ikincil bir kirletici olarak karşımıza çıkmasıdır. Teknik olarak pH kontrollü bir çökeltme sağlanarak yüzdürme, çökeltme veya süzme gibi tekniklerle bu çökeltinin sudan uzaklaştırılması ile arıtma gerçekleştirilir.

Kimyasal koagülasyon-flokülasyon yönteminde sıkça kullanılan alum gibi pıhtılaştırıcı kimyasallar ile tekstil atıksularındaki boyaların tamamı uzaklaştırılmasa da dispers, vat ve sülfür boyalar için bu yöntem etkili olabilmektedir (Cooper, 1995). Kim ve ark. (2002), suda çözünür boyar maddeler ile karşılaştırıldığında suda çözünmeyen boyar maddelerinin pıhtılaştırma etkinliğini vurgulamıştır (Kim vd., 2002).

4.2.2.3 Adsorpsiyon

Fizikokimyasal arıtma yöntemlerinden adsorpsiyon hem su, hem de atıksu arıtımında en efektif yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon ifadesi iki faz arasındaki bir arayüzde maddenin birikmesini ifade eder. Ara yüzeyde biriken maddeye adsorbat denirken, adsorpsiyonun gerçekleştiği maddeye adsorban denilmektedir (Dąbrowski, 2001).

Adsorpsiyonun tasarım esnekliği, basitliği, başlangıç maliyeti ve toksik kirleticilerden etkilenmemesi işletme kolaylığı bakımından avantajlı yönleridir. Ayrıca adsorpsiyon yöntemi zararlı ya da bertaraf edilmesi gereken ikincil bir kirletici üretmez (Crini, 2006; Yagub vd., 2014).

Adsorpsiyon yöntemi ile renk gideriminde adsorbat-adsorbent etkileşimi, adsorban yüzey alanı, adsorban/adsorbat oranı, adsorban partikül boyutu, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi adsorpsiyon verimini etkileyen birçok faktör vardır (Allen & Koumanova, 2005; Crini, 2006). Bu faktörlerin dikkate alınması ve optimize edilmesi durumunda endstriyellekte boyama atıksularından renk gideriminde oldukça efektif bir yöntem olarak karşımıza çıkabilir (Yagub vd., 2014). Bousher ve ark. (1997) ve Abu-Saied ve ark. (2013) adsorpsiyon yönteminin çözünmemiş boya maddelerinin giderimindeki yetersizliği ve alternatif desorpsiyon yöntemlerinin bulunması hakkında fikir vermiştir (Abu-Saied vd., 2013; Bousher vd., 1997). Ayrıca boya ve renkli organik maddelerin atıksudan uzaklaştırılması amacıyla atık materyallerden yapılmış birçok düşük maliyetli adsorbanrneği de bu yöntemin maliyet avantajı olarak karşımıza çıkar.

4.2.2.4 İyon değiştirme

Renk içeren atıksular, mevcut reçineler doyuncaya kadar iyon değiştirici reçine üzerinden geçirilir. Bu yöntemin avantajları, rejenerasyonda adsorban kaybı olmaması, kullanımdan sonra çözücünün geri kazanılması ve çözünür boyaların atıksudan giderilmesidir. Dezavantajı ise yüksek işletme maliyeti ve dispers boya gibi suda çözünmeyen boyalar için etkili değildir. İyon değiştirme yöntemi, bazı spesifik çözünmüş kirleticiler üzerinde yüksek giderim verimine sahip olmasına rağmen, kompleks yapıya sahip boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtımı için uygun değildir. İyon değiştirme yöntemi kullanılmak istenirse ultrafiltrasyon (UF) iyi birn arıtma sağlayabilmektedir (J. Lin vd., 2016).

4.2.2.5 Membran prosesler

Membran prosesler, boyar maddeyi gidererek boyamada kullanılan yardımcı kimyasalların geri kazanılmasına olanak sağlayabilir veya boyarmadde ve yardımcı kimyasalları konsantre hale getirerek kirleticileri atıksudan giderme potansiyeline sahiptir. Ultrafiltrasyon (UF) membranları, partiküllerin ve makromoleküllerin giderilmesinde etkilidir. Günümüzde UF membranları ters osmozun (RO)n arıtma

prosesi olarak önerilmektedir. Nanofiltrasyon (NF), düşük moleköl ağırlıklı organik bileşiklerin ve iki değerlikli tuzların giderilmesini sağlar. RO ise, boya banyosu atıksularından iyonları ve daha büyük kirleticileri gidermek için uygundur. NF ve RO, yüksek ayırma verimliliği ile boyar madde giderimi sağlasa da NF için 0,001-0,01 µm ve RO için <0,001 µm olan gözenek boyutları dolayısıyla düşük akıya sahip olmaları bu proseslerin dezavantajlarından. Bu nedenle, daha yüksek arıtılmış su akışı için yüksek çalışma basıncına ihtiyaç duyulur (Aouni vd., 2009; Fersi & Dhahbi, 2008; Moradihamedani, 2022). UF ise düşük besleme basıncı ile yüksek su geçirgenliği sağlayabilir. Fakat UF, 0,01-0,1 µm gözenek boyutları sebebiyle sulu çözeltiden etkili boya giderimi sağlayamaz ve diğer prosesler ile beraber genellikle ön arıtma prosesi olarak kullanılır (Tan vd., 2006; Zagħbani vd., 2009). Uygulanacak membran sisteminin seçimi optimum fayda/maliyet gözetilerek yapılmalıdır ve tekstil atıksularının karakterizasyonunun değışiklik göstermesi sebebiyle pilot ölçekli denemelerin yapılması önerilmektedir.

Literatür araştırması yapılan makalelerden, NF membranının atıksulardan boya gideriminde en çok tercih edilen membran olduğu görölmektedir (Moradihamedani, 2022).

4.2.3 Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal teknikler metal geri kazanımı gibi amaçlarla kullanılmıştır. Ancak son zamanlarda, tekstil atıksuyu gibi inatçı bileşenler içeren atıksularda denenmektedir (Naumczyk vd., 1996). Bu yöntemin avantajlarından biri bertaraf edilmesi gereken bir ikincil kirletici oluşmamasıdır. Bir diğeri ise kimyasal tüketiminin olmamasıdır. Elektrokimyasal yöntemler elektrooksidasyon, elektrokoagölasyon, elektroflotasyon prosesi olmak üzere farklı alt sınıflara ayrılmaktadır.

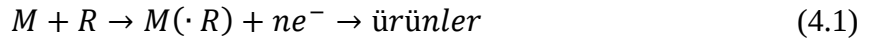
4.2.3.1 Elektrooksidasyon (EO)

Elektrooksidasyon ile kirletici giderimi doğrudan oksidasyon (elektronların oksitleyici anot yüzeyine doğrudan transferi) ve dolaylı oksidasyon (elektroaktif maddelerin üretimi) mekanizmaları üzerinden gerçekleşmektedir. Doğrudan ve dolaylı oksidasyon ile çoğu kirleticilerin morfoloji ve stabilitesini bozularak daha yüksek giderim verimlerine ulaşılmaktadır. Spesifik elektrot reaksiyonu Şekil 4.1-b’de verilmiştir.

Doğrudan oksidasyon:

Organik maddelerin doğrudan oksidasyon ile degradasyonu iki basamakta gerçekleşir:

- a) kirleticilerin çözeltiden difüze olarak anot yüzeyinde adsorpsiyonu,
- b) Eşitlik 4.1(4.1'de verilen doğrudan elektron transferi ile organik maddenin anot yüzeyinde oksidasyonu.

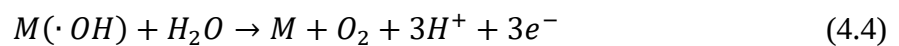
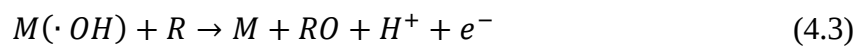
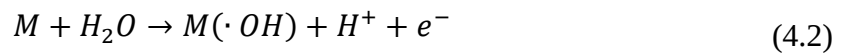


Burada R organik bileşikler, M anot yüzeyinde aktif alanları temsil etmektedir.

Doğrudan oksidasyon prosesi nispeten daha yavaş olup, kirleticilerin oksidasyon hızı genellikle düşüktür. Reaksiyon hızı anot malzemenin doğasını ile yakından ilişkilidir. Doğrudan oksidasyon prosesinde elektron transfer hızı, elektrokatalitik aktivitesi daha yüksek olan anot malzemelerin (metal anotlar ve metal oksit anotlar) kullanıldığı proseslerde daha yüksektir. Ancak elektrotların elektrokatalitik aktivitesi reaksiyon esnasında elektrotların pasifizasyonu sonucu düşmektedir ve elektrokatalitik aktivitenin düşmesi kirleticilerin transfer hızını etkilemektedir. Pasifizasyonda diğer bir önemli husus anot malzemenin adsorpsiyon performansdır. İnert elektrotların yüzeysel adsorpsiyon performansı zayıftır bu nedenle pasifizasyon tabakası kolaylıkla oluşmaz (Panizza & Martinez-Huitle, 2013a). Ancak kirletici konsantrasyonu çok yüksekse elektrot doğrudan oksidasyon esnasında daha fazla pasifize olmaktadır. Bu negatif durum dolaylı oksidasyon ile kompanse edilebilir (Guo vd., 2022).

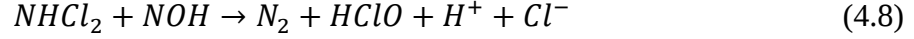
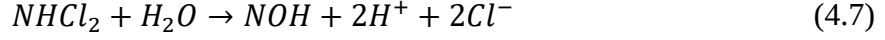
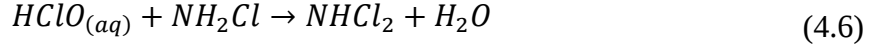
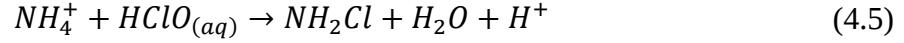
Dolaylı oksidasyon:

1. Anot yüzeyinde dolaylı oksidasyon (hidroksil radikali vasıtasıyla): Elektrot yüzeyinde suyun okside olması sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri anot yüzeyinde adsorbe olmakta ve organik madde Denklem 4.2 ve Denklem 4.3 numaralı reaksiyonlar ile dolaylı olarak okside olmaktadır (Panizza & Cerisola, 2009).



Kirleticiler anot yüzeyinde dolaylı oksidasyon ile tahrip olmaktadır. Akım uygulandığında Denklem 4.4'te yer alan reaksiyon gerçekleşerek O_2 açığa çıkmaktadır. Elektrot malzemenin yapısı dolaylı oksidasyon mekanizmasını etkileyen bir diğer önemli faktördür. Yüksek oksidasyon mertebesine sahip olan bazı aktif anotlar kullanıldığında dolaylı oksidasyon prosesinde daha fazla metal oksit oluşumu görülmektedir. Bu spesifik proses Şekil 4.1 (c)'de verilmiştir. Eş zamanlı olarak meydana gelen yan reaksiyonlar sonucu oksijen çıkışı görülmektedir. Bu yan reaksiyonlar sonucu O_2 çıkışı meydana gelmesi reaksiyon hızını düşürmektedir. Yüksek oksidasyon mertebesine sahip olmayan inaktif anotlar kullanıldığında ise fiziksel olarak adsorplanan oksijen yardımıyla organik bileşiklerden hidroksil radikalleri oluşumu meydana gelmektedir ve bu radikallerin elektrokimyasal yanmaya uğraması sonucu organik kirleticiler mineralize olmaktadır. İnaktif anotlar inert elektrot olarak adlandırılmaktadır (Grimm vd., 1998; Panizza & Martinez-Huitle, 2013b).

2. Anot yüzeyinde dolaylı oksidasyon: Hidroksil radikalleri aracılığıyla anot yüzeyinde meydana gelen dolaylı oksidasyona ilave olarak çözelti içinde bulunan klorür iyonları elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bazı oksidanlara dönüşmekte ve meydana gelen oksidanlar vasıtasıyla organik kirleticiler parçalanmaktadır. Klorür iyonlarının oksidasyonu sonucu meydana gelen en yaygın oksidanlar; hipoklorit (OCl^-), hipokloroz asit ($HClO$) gibi reaktif klor türleridir. Çözeltide bulunan klorür iyonları anodik reaksiyonlar ile seçici olarak okside olmakta ve serbest aktif klor meydana gelmektedir. Meydana gelen serbest aktif klor su ile reaksiyona girerek hipokloroz asit oluşmakta veya ilerleyen reaksiyonlarda hipoklorit oluşmaktadır (Deng & Englehardt, 2007; Panizza & Cerisola, 2009). Bu noktada oluşan aktif klor türleri ($HClO/ClO^-$) elektrot yüzeyinden çözeltiye difüze olmakta ve bu klor türleri organik bileşikleri (R) parçalamakta ve bileşik dolaylı oksidasyon yoluyla giderilmiş olmaktadır. Aktif klorun vasıtasıyla meydana gelen dolaylı oksidasyon ile amonyak azotu çok ciddi oranlarda giderilmektedir. Atıksu içeriğinde bulunan klorür iyonu konsantrasyonu amonyak azotu giderimi üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Reaksiyon 4.5 ve 4.6 ile amonyağın klorlu türevleri oluşmakta daha sonra bu maddeler reaksiyon 4.7 ve 4.8 ile hidrolize olmaktadır. Sonuç olarak amonyak azotu tamamen okside olmaktadır (Guo vd., 2022).



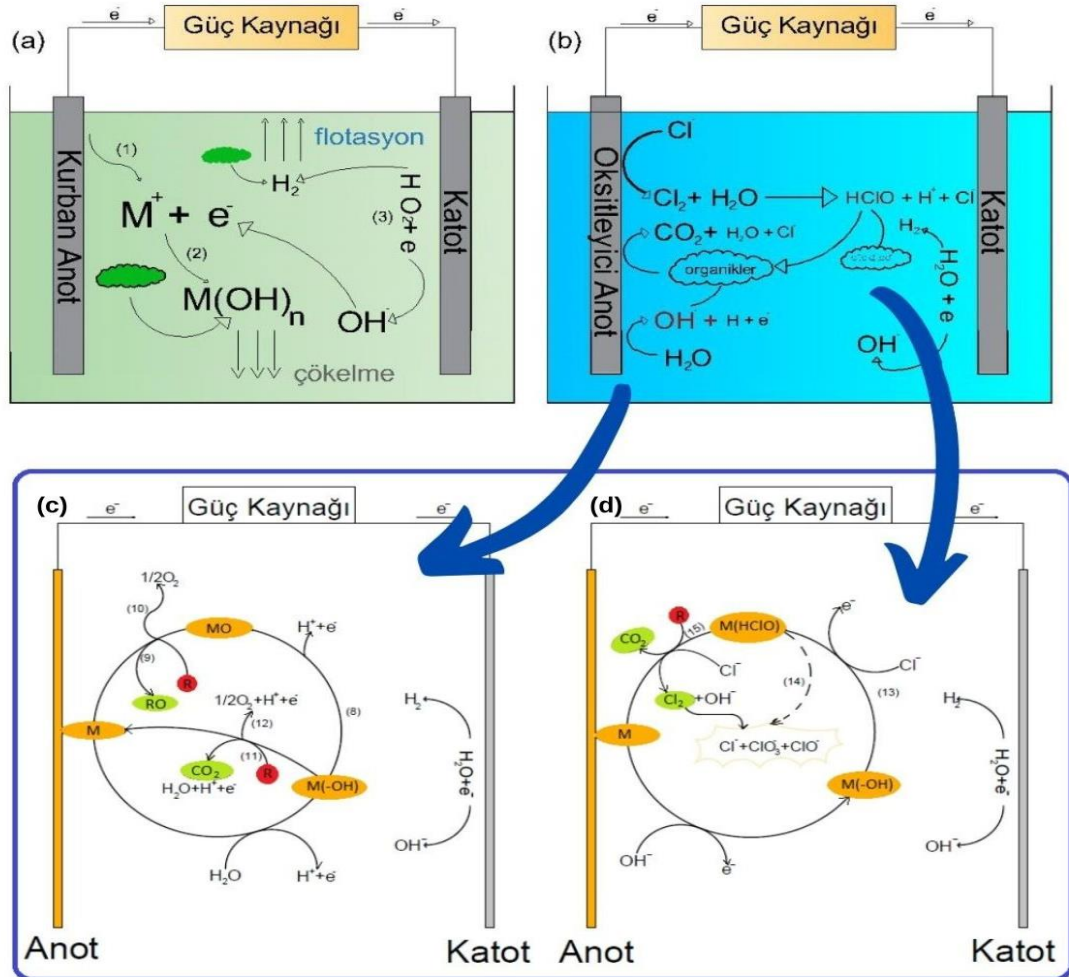
Organik kirlilik içeriği yüksek atıksuların arıtımında elektrokimyasal proseslerin verimini etkileyen faktörler; ön arıtma prosesi, kullanılan anot materyali, atıksuyun pH değeri, uygulanan akım yoğunluğu, ilave edilen elektrolit türü ve konsantrasyonudur. EO prosesinden önce ön arıtma uygulanarak katı madde giderimi yapılmış atıksularda prosesin verimi daha yüksek olacaktır (Kul vd., 2015). Katı madde içeriği giderilmiş bir atıksuya EO prosesi uygulandığında anodun pasifizasyonu engellendiği için aynı akım yoğunluğunda daha yüksek arıtma verimi elde etmek mümkündür. Atıksudaki katı maddeler direnci artırması sebebiyle akım yoğunluğunun verimini düşürmektedir. Buna bağlı olarak verilen akım ısıya dönüşmekte ve hem elektrik maliyetlerini artırmakta hem de arıtma verimlerini düşürmektedir (Dinç vd., 2019; Fil vd., 2014).

Anot materyali, EO prosesini etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Anotların katalitik aktivitesi ve korozyona karşı olan direnci en önemli faktörlerdir. Elektrokimyasal proseslerde akım yoğunluğu, reaksiyon hızını kontrol eden en önemli parametre olarak oldukça önemlidir. Akım yoğunluğu olması gerekenden fazla uygulandığında maliyet artışına sebep olabileceği gibi; az uygulanan akım yoğunluğu ise istenen verimin sağlanamaması ya da istenen verimin sağlanması için daha uzun reaksiyon süresine sebep olması dolayısıyla maliyetin artmasına neden olmaktadır. EO prosesinde görev alan iki ana mekanizma olan doğrudan ve dolaylı oksidasyon mekanizmalarının her ikisi için de pH değerleri oldukça önemlidir. Asidik koşullar EO prosesi için tercih edilen bir durumdur, çünkü asidik şartlar hidroksil radikallerinin oksidasyonunu desteklemekte ve yan reaksiyon oluşumunu engellemektedir.

4.2.3.2 Elektrokoagülasyon (EC)

Elektrokoagülasyon mekanizması elektroliz konsepti üzerinden açıklanabilir. Elektrot elektrolit çözeltisi içine daldırılmakta ve hem anot hem de katoda akım uygulanmaktadır. Proses esnasında elektrolit çözeltisi içindeki iyonlar anot ve katot

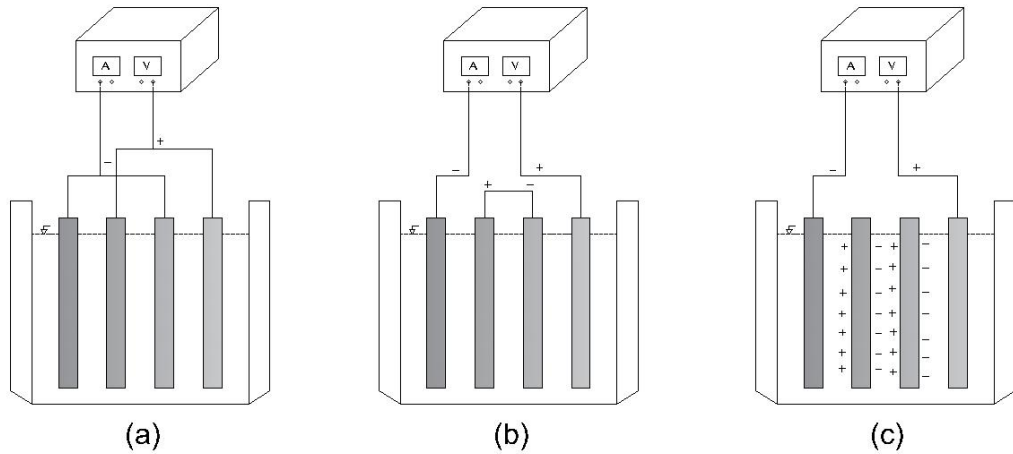
arasında transfer olmakta ve bu sırada kationlar indirgenirken, anyonlar yükseltgenmektedir (García-García vd., 2015). EC prosesi kimyasal perspektiften tanımlanması ise şu şekildedir; akım uygulanması sonucu anot çözünmekte, böylelikle çok sayıda pozitif değerlikli metal kationları yerinde üretilmektedir (proses 1) (Şekil 4.1-a). Yerinde üretilen metal kationları koagülant olarak hareket etmekte, metal hidroksit bileşikleri ($M(OH)_n$) oluşturmak için anot yakınlarda hidrolize olmakta ve kirleticileri floklaştırmaktadır (proses 2) (Şekil 4.1). Eş zamanlı olarak EC prosesinde katotta meydana gelen reaksiyonlar sonucu su H_2 'ye indirgenmekte, bu dönüşüm flokların flotasyonu için çok önemli olup böylece kirleticiler çöktürme ve flotasyon mekanizmaları ile giderilmektedir (proses 3) (Şekil 4.1) (Deng & Englehardt, 2007; Guo vd., 2022).



Şekil 4.1 : EC ve EO mekanizmaları a: EC prosesi şematik gösterimi, b: EO prosesi şematik gösterimi, c: hidroksil radikalleri aracılığıyla doğrudan oksidasyon, d: aktif klor aracılığıyla dolaylı oksidasyon (Deng vd., 2020).

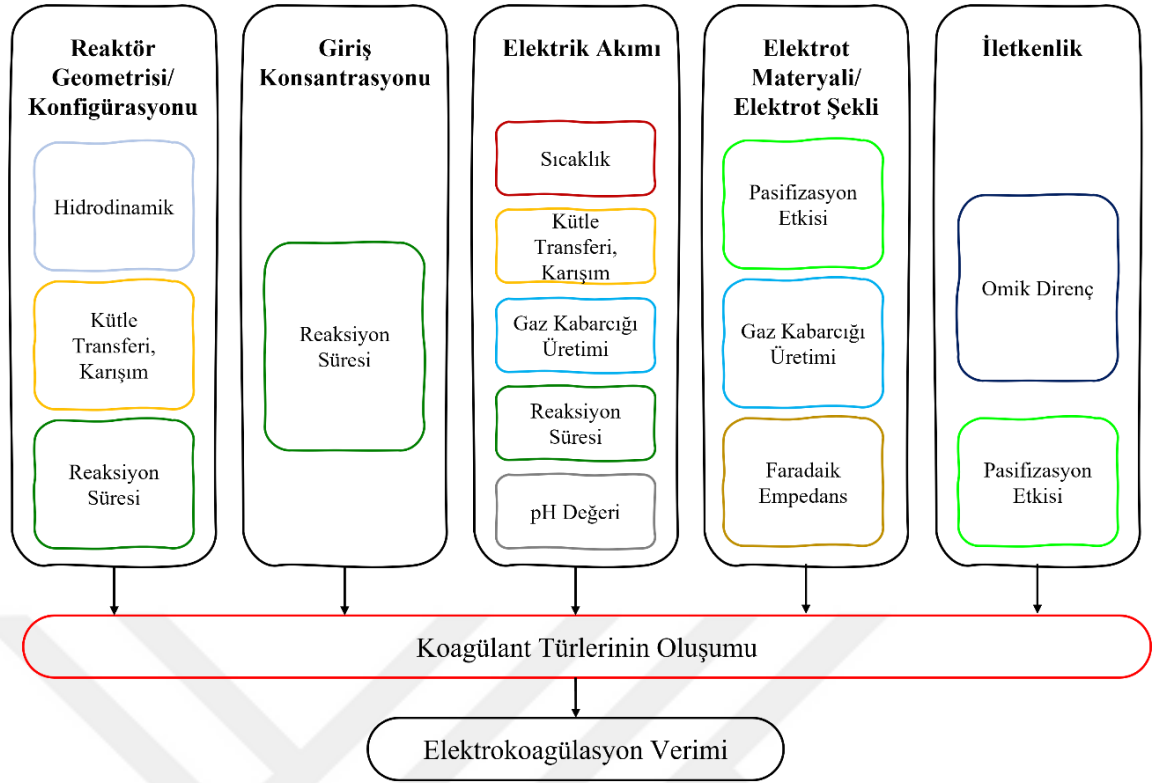
EC prosesinde arıtma verimini etkileyen parametrelerin en önemlisi tercih edilen elektrot tipidir. Farklı elektrot tiplerinin kullanımında farklı reaksiyonlar gerçekleşmekte dolayısıyla giderim verimleri de farklı olmaktadır. Proses süreçlerinde uygun elektrot seçimlerinin önemli olduğu kadar elektrotların reaktör içerisinde nasıl konumlandırıldıkları da oldukça önemlidir. Elektrotların yerleşimi yatay ve dikey olmakla beraber, elektrotların monopolar veya bipolar olarak kullanılması, seri veya paralel bağlanması da kirletici giderim verimlerini oldukça etkilemektedir (Şekil 4.2).

Paralel bağlı monopolar sistemde güç kaynağının artı (+) ve eksi (-) uçları elektrotlara sırasıyla bağlanmıştır. Bu sistemde her bir elektrot anot ve katot olarak davranmaktadır. Paralel bağlantıda, seri bağlanan sisteme oranla daha düşük potansiyel fark gereklidir. Seri bağlı monopolar sistemde sadece dış kenarlarda bulunan iki elektrot güç kaynağına bağlı iken, iç elektrotlar bir iletken vasıtasıyla birbirlerine bağlanmıştır. Her bir elektrot anot ya da katot olarak görev yapmaktadır. Seri bağlı bipolar sistemde ise dış kenarlarda bulunan iki elektrot güç kaynağına bağlanmıştır ve iç elektrotların güç kaynağı ile veya kendi aralarında bir bağlantıları yoktur. Bu sistemde sadece dıştaki elektrotlar anot ve katot olarak yani monopolar olarak görev yaparken, içteki elektrotların bir yüzeyi artı (+) yüke sahip iken, bir yüzeyi de eksi (-) yüke sahiptir, yani bipolardır.



Şekil 4.2 : EC prosesinde elektrot bağlantı sistemleri (a) Paralel bağlı monopolar sistem (b) Seri bağlı monopolar sistem (c) Seri bağlı bipolar sistem.

Farklı su ve atıksu uygulamalarında elektrokoagülasyon prosesinin etkinliği çeşitli kirleticilerin giderimi ile doğrulanmıştır. Şekil 4.3'te gösterildiği gibi çeşitli değişkenlere bağlı olan yüksek giderim verimi elde etmek mümkündür.



Şekil 4.3 : EC prosesini etkileyen parametreler (Magnisali vd., 2022).

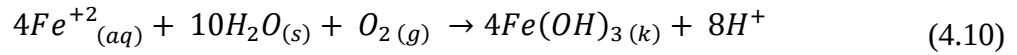
Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde akım optimizasyonu çok önemlidir. Akım yoğunluğunun optimum değerde düşük olması reaksiyon süresini arttırırken, optimum değerden yüksek olması reaksiyon süresini kısaltmakta ancak çamur oluşumunu ve maliyeti arttırmaktadır. pH değeri, EC prosesinde verimi etkileyen önemli parametrelerden biridir. Akım yoğunluğunun etkisi de pH değişimine bağlı olarak değişim göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda EC prosesi için en etkili KOİ giderim verimlerine nötral pH değerlerinde ulaşıldığı, kuvvetli asidik ve alkali şartlarda giderim verimlerinin düştüğü raporlanmıştır (Munoz vd., 2015). Çözelti içinde alüminyum ve demir türlerinin dağılımı ve stabilitesi çeşitli pH değerlerinde farklılık göstermektedir. Giderim verimleri başlangıç pH değerine bağlı olduğu kadar çıkış pH değerine de bağlıdır. EC prosesinde proses performansını etkileyen bir diğer parametre reaksiyon süresidir. Düşük bekleme sürelerinde yeterli koagülant oluşumu sağlanamaz ve verim düşebilir. Yüksek bekleme süreleri ise maliyet bakımından dezavantaj oluşturmaktadır.

Elektrokoagülasyon proseslerinde genellikle demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotların uygulanabilirliklerinin kanıtlanmış olmasının yanı sıra ucuz ve kolay temin edilebilir olmaları tercih sebebidir (X. Chen vd., 2000).

Demir anot olarak kullanıldığı zaman, elektrolitik sistemde $Fe(OH)_n$ şeklinde ($n=2$ ya da 3) demir hidroksitler oluşur. Metal hidroksitlerin oluşumu, Denklem 4.9 ve Denklem 4.16'da iki mekanizma şeklinde gösterilmektedir.

1. Mekanizma:

Anot için:



Katot için:

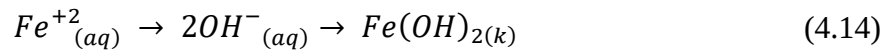


Sonuç olarak:

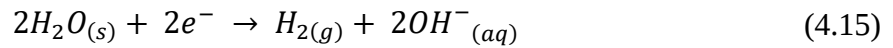


2. Mekanizma:

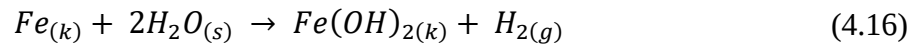
Anot için:



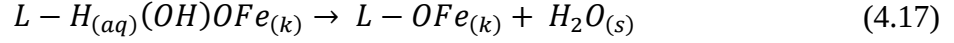
Katot için:



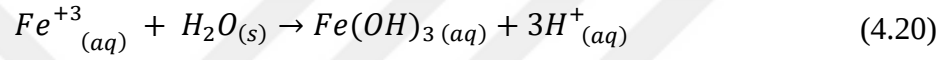
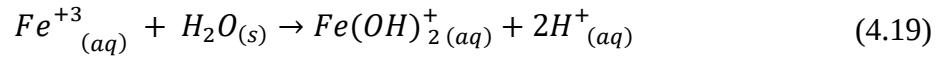
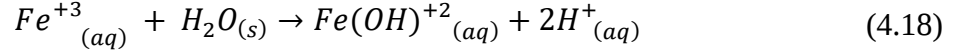
Sonuç olarak:



Elektrostatik çekim veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atıksudan kirleticileri ayıran demir hidroksitler ($Fe(OH)_{n(s)}$), çözeltide jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme modunda kirletici demir hidroksitlere ($Fe(OH)_{n(s)}$) kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır.



Redoks reaksiyonu sonucu üretilen H₂, çözünmüş organikleri veya askıda katı maddeleri flotasyon yoluyla giderebilir. Bu yüzden Fe⁺³ iyonları çözeltinin pH değerine bağlı olarak hidrasyon geçirebilir ve asidik şartlar altında Fe(OH)⁺², Fe(OH)₂⁺, ve Fe(OH)₃ bileşiklerini oluşturabilirler (Mollah vd., 2001).



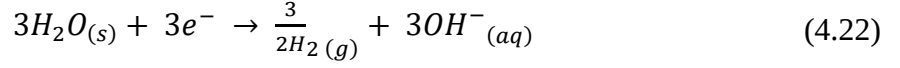
Elektrokoagülasyon prosesinde oluşacak metal hidroksitlerin türü kirleticilerin gideriminde etkin rol alır ve ortamın pH değeri tarafından belirlenir. Demir elektrotların kullanılmasıyla pH değeri 7-10 aralığında monomerik Fe(OH)₃ oluşur, pH değeri 3,5-7 aralığında oluşan kompleksler ise polimerleşme eğilimindedir ve polimerik türler Fe(OH)⁺², Fe(OH)₂⁺¹, Fe₂(OH)₂⁺⁴, Fe(H₂O)⁺², Fe(H₂O)₅OH⁺², Fe(H₂O)₄(OH)₂⁺¹, Fe(H₂O)₈(OH)₂⁺⁴, Fe(H₂O)₆(OH)₄⁺² oluşur ve pH değeri 10'un üzerinde polimerik olan Fe(OH)₄⁻ oluşmaktadır (Aygün, 2012; Şengil & Özacar, 2009).

Alüminyum elektrot kullanıldığında Al anotta çözünür (4.21) ve katoda hidrojen gazı (4.22) açığa çıkmaktadır. Alüminyumun oksidasyon ile suda elektrolitik olarak çözünmesi sulu Al⁺³ türlerini oluşturur. Hidroliz reaksiyonu sırasında oluşan H₂ gazı su yüzeyine doğru hareket eder ve bunun sayesinde flotasyon prosesi hızlanır. Al⁺³ iyonlarının katı Al(OH)₃ çökelti oluşum reaksiyonu alkali ve asidik şartlarda Denklem 4.23 ve Denklem 4.24'te gösterilmektedir.

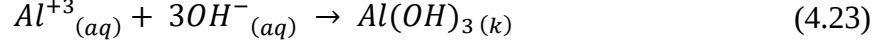
Anot için:



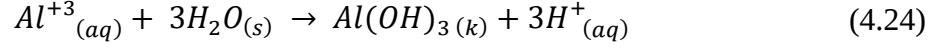
Katot için:



Alkali şartlarda:



Asidik şartlarda:

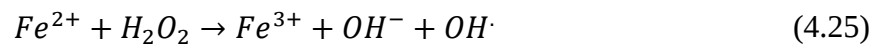


Al^{+3} iyonlarının hidrolizi ile $Al(H_2O)_6^{+3}$, $Al(H_2O)_5OH^{+2}$, $Al(H_2O)_4(OH)^{+2}$ oluşmaktadır. Bu hidroliz ürünleri geniş pH aralığında $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{+4}$, $Al(OH)_4^-$ gibi monomerik türler ve $Al_6(OH)_{15}^{+3}$, $Al_7(OH)_{17}^{+4}$, $Al_8(OH)_{20}^{+4}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{+7}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{+5}$ gibi polimerik türler şeklinde görülmektedir.

4.2.3.3 Elektrofenton (EF)

Elektro-Fenton prosesi, elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon proseslerinin bir arada meydana geldiği bir sistem olarak bilinir ve kirlilik yükü yüksek atıksuların arıtımında verimli sonuçlar alınmasını sağlar. Elektron-Fenton prosesinde, katot yüzeyinde eş zamanlı olarak O_2 'nin indirgenmesi ile H_2O_2 ve Fe^{3+} 'in indirgenmesi sonucunda ise Fe^{2+} meydana gelir. Meydana gelen H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonunun reaksiyonu sonucunda homojen olarak hidroksil radikalleri oluşturulur. Elektroliz boyunca bu döngü sürer ve tüketilen O_2 'nin yaklaşık % 75'i elektroliz sırasında anot yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucu meydana gelen O_2 ile geri kazanılır. Süreç bölünmemiş hücrelerde, reaktif oksijen türleri üzerinden karmaşık bir şekilde ilerlemesine rağmen başlıca yükseltgen madde hidroksil radikalleridir (Özcan, 2010).

Genel olarak organik maddelerin hidroksil radikalleri ile oksidasyonu aşağıda belirtilen zincir tepkimeler aracılığıyla meydana gelmektedir (Barrera-Díaz vd., 2003; Yıldırım, 2017).





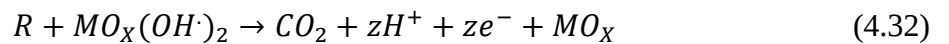
Elektrofenton prosesinde rol alan hidroksil radikallerinin tek kaynağı Fenton oksidasyonu değildir. Hidroksil radikalleri Denklem 4.29'daki tepkime gereği anot yüzeyinde gerçekleşen suyun hidrolizi ile de meydana gelebilmektedir. Fakat sistemde anot olarak çözünebilir elektrot kullanılması durumunda elektrooksidasyon verimi oldukça sınırlı olmaktadır (Boye vd., 2003; Deliktaş, 2011; Yıldırım, 2017).



Sonuçta, Fenton oksidasyonuna kıyasla reaktördeki hidroksil radikallerinin miktarı daha yüksek olacaktır. Bu olay, elektro-Fenton yönteminin verimliliğini arttıran en önemli etkenlerden biri olma özelliğine sahiptir. Fenton tepkimeleri sonucunda sistemde meydana gelen Fe(III) iyonlarının Denklem 4.30'daki tepkime gereği katot yüzeyinde Fe(II) iyonuna indirgenmesi mümkün olmaktadır. Bu durum, Fenton zincir tepkimelerini teşvik edeceğinden dolayı, elektro-Fenton proseslerinde klasik Fenton oksidasyonuna kıyasla daha yüksek arıtma verimlerine ulaşılmaktadır (Deliktaş, 2011; Fockedey & van Lierde, 2002; Yıldırım, 2017).

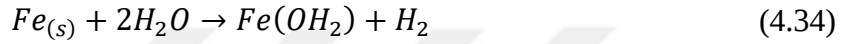
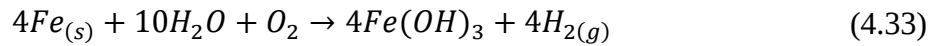


Hidroliz esnasında ayrıca anotta meydana gelen aktif oksijen türleri, fiziksel ve kimyasal olarak anot yüzeyine tutunmak suretiyle organik maddeleri oksitleyebilmektedirler (Denklem 4.31 & Denklem 4.32). Literatürde bu durum 'direkt oksidasyon' olarak adlandırılmaktadır (Deliktaş, 2011; Yıldırım, 2017).

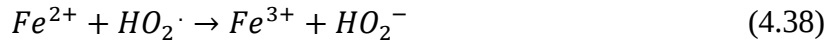
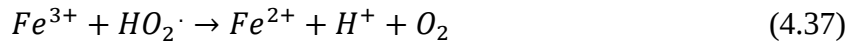
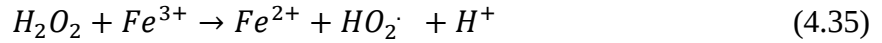


Bahsedilen bu tepkimelere ek olarak, anot yüzeyinde ikincil tepkimeler vasıtasıyla oluşan O_3 , H_2O_2 , Cl_2/OCl^- gibi oksidant maddeler de reaktördeki organik kirletici maddeleri oksitleyebilirler ve bu durum indirekt oksidasyon olarak adlandırılır

(Deliktaş, 2011; Deng & Englehardt, 2007; Yıldırım, 2017). Elektro-Fenton prosesinde gerçekleşen bir diğer arıtma teknolojisi ise elektrokoagülasyon prosesidir. Elektrokoagülasyon prosesinde, anodik olarak meydana getirilen Fe(II) ve Fe(III) iyonları ortam pH'sıyla ilişkili olarak Fe(OH)_n türündeki yapılara dönüşmektedir. Bu yapılar ile, flokların polaritesine bağlı olarak kompleksleşme ya da elektrostatik ilgi tepkimeleriyle, kirletici maddelerin (organik, koloidal, bir kısım iyonik vb. türler) uzaklaştırılarak giderimleri gerçekleştirilmektedir (Deliktaş, 2011; Mollah vd., 2001; Yıldırım, 2017).



Elektro-Fenton prosesi, yukarıda bahsedilen birden fazla arıtım mekanizmasının beraber rol aldığı bir sistem gibi olsa da, elektrokimyasal hücrede yöntemin verimini sınırlayıcı parazit tepkimelerin meydana gelmesi de olasıdır. Özellikle, sistemde meydana getirilen hidroksil radikalleri (OH·) ve dışarıdan ilave edilen H₂O₂, bu parazit tepkimelerle tüketimleri gerçekleşebilmektedir (Barrera-Díaz vd., 2003; Deliktaş, 2011; Yıldırım, 2017).

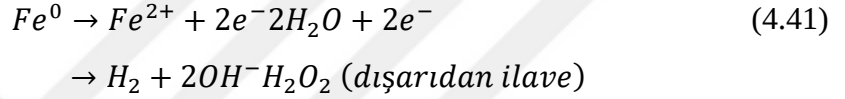


Genellikle bu reaksiyonların reaktörde sağlanacak olan uygun Fe(II)/H₂O₂ ve Fe(III)/H₂O₂ molar oranları ve pH değerleri ile azaltılabilmeleri mümkündür. Yüksek akım uygulamalarında parazit tepkimelere ilaveten, aşağıda ifade edilen yarışmalı elektrot reaksiyonlarının Denklem 4.39 ve Denklem 4.40'ı engellemesi ihtimal dahilindedir. Bu durum, elektro-Fenton reaktöründe meydana gelen organik maddenin giderimini azaltan bir diğer önemli faktör olarak kabul edilir (Deliktaş, 2011; Oturan vd., 2015; Yıldırım, 2017).

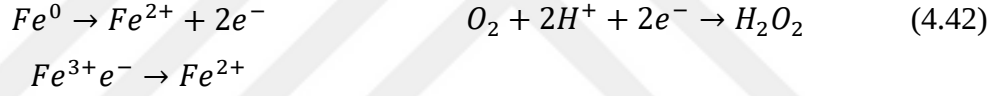


Elektro-Fenton prosesleri, Fenton reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli ajanlar olan Fe^{+2} ve H_2O_2 'in dışarıdan ilave edilmesi veya yerinde üretilmesine bağlı olarak çeşitlidir. Yerinde ajan üretimi, çözeltinin şartlarına, akım potansiyeline ve elektrotların doğasına bağlıdır. EF prosesi dört farklı tür ile karakterize edilmektedir (Can, 2014; Pignatello vd., 2007);

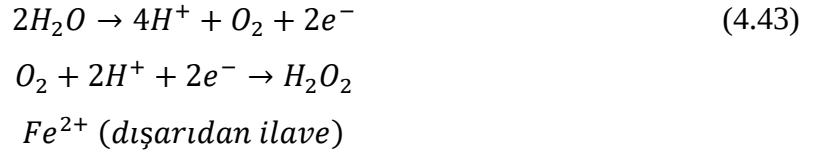
1. Sakrifiye Fe anot Fe iyonu kaynağı olarak kullanıldığında ve H_2O_2 dışarıdan ilave edilmesi,



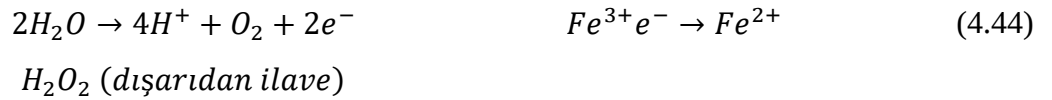
2. Fe iyonu ve H_2O_2 'in sakrifiye anot ve oksijen dağıtan katot kullanılarak yerinde üretimi,



3. Fe iyonunun dışarıdan ilave edildiği ve H_2O_2 'in oksijen dağıtan katot kullanılarak yerinde üretimi,



4. Hidroksil radikali üretimi için Fenton ajanının kullanıldığı ve Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} iyonunun katotta indirgenmesi ile rejenere edildiği.

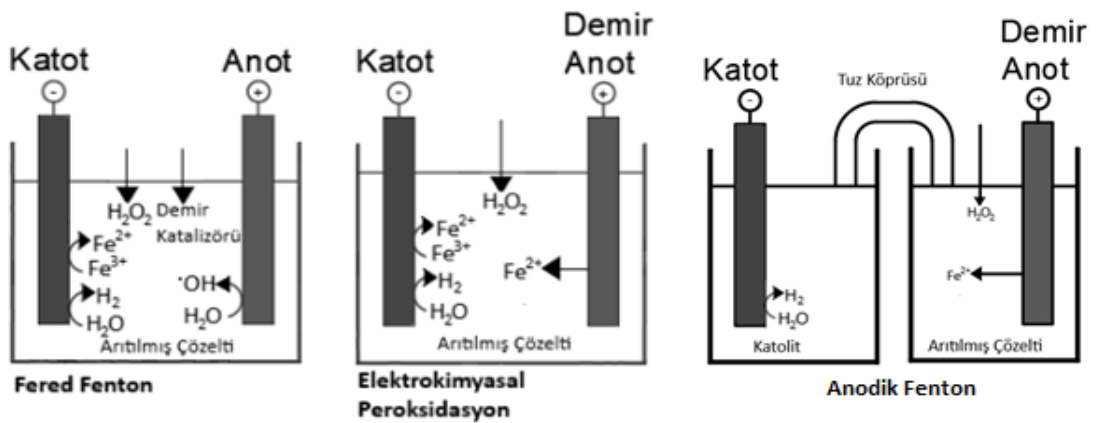


EF prosesleri için bir diğer sınıflandırma aşağıda verildiği şekilde yapılabilir (Çizelge 4.1 & Şekil 4.4).

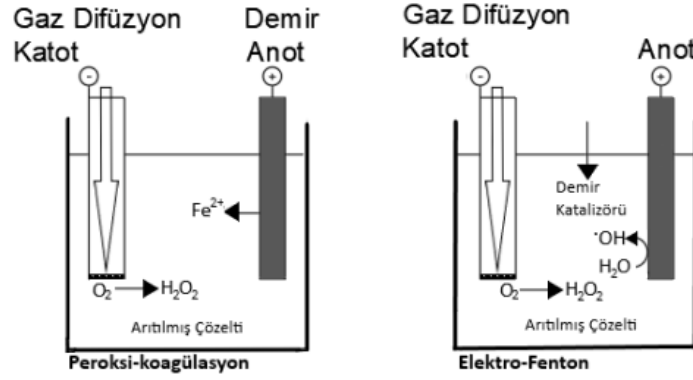
Çizelge 4.1 : Alternatif EF prosesleri sınıflandırılması ve koşulları.

Prosesler	Anot	Katot	Fe veya H ₂ O ₂ 'in elektrokimyasal olarak üretimi	Fe veya H ₂ O ₂ 'in harici olarak ilave edilmesi	Şartlar
1 Elektro-Fenton	Pt, BDD, DSA	Karbon bazlı katot	H ₂ O ₂	Fe	Hava veya O ₂
2 Peroksi-koagülasyon	Demir	Karbon bazlı katot	Fe ve H ₂ O ₂ eş zamanlı	-	Hava veya O ₂
3 Elektrokimyasal Peroksidasyon	Demir	Demir vs.	Fe	H ₂ O ₂	-
4 Fered Fenton	DSA	DSA	-	Fe ve H ₂ O ₂	-
5 Anodik Fenton	Demir	Demir vs.	Fe	H ₂ O ₂	Bölünmüş hücre

Anodik oksidasyon yüksek potansiyele sahip anotta (BDD, Pt, DSA) gerçekleşir. H₂O₂ karbon bazlı katotta (grafit vs.) oksijen varlığında elektrokimyasal olarak üretilmektedir.



Şekil 4.4 : Alternatif EF prosesleri şematik gösterimi.



Şekil 4.4 (devam) : Alternatif EF prosesleri şematik gösterimi.

İşletme pH değeri, Fenton prosesleri ile kirleticilerin parçalanmasında etkili bir parametredir. pH değerinin 2'nin altında olduğu durumlarda $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ oluşumu gerçekleştiğinden daha az $OH\cdot$ radikalleri oluşmaktadır. pH değerinin 4'ten büyük olduğu durumlardaysa Fe^{+2} komplekslerinin oluşumunun gerçekleşmesinden dolayı parçalanma hızı azalmaktadır. pH değerinin 4'ten yüksek olduğu zaman Fe^{+2} iyonları kararsız olup, kolaylıkla demir hidroksit kompleksleri oluşturmaya eğilimli olan demir iyonları meydana getirir. Hidrojen peroksitin yüksek pH değerinde oksitleme kabiliyeti azalması sebebiyle kararsızdır. Redoks sistemini ve sistemin verimini, Fe^{+2} iyonları ve H_2O_2 kararsızlığı etkilemektedir. H_2O_2 derişiminin artmasıyla beraber genellikle kirleticilerin parçalanma hızında da artış görülmektedir. Fakat yüksek hidrojen peroksit derişimi halinde hidroksil radikalleriyle tepkimeye gireceğinden önerilmemektedir. Bunun yanı sıra fazla H_2O_2 girişim yaparak $KOİ$ konsantrasyonunun artmasına sebep olacaktır. Demir iyonları ortamda bulunmadığında zaman oksidasyonu sağlayan hidroksil radikalleri oluşmamaktadır. Atıksuyun kirlilik derecesi ne olursa olsun, belli bir değere kadar eklenen demir miktarı arttıkça kirletici giderim verimi artmaktadır. Demir iyonu derişiminin artması ile parçalanma hızı da artmaktadır. Fakat belli derişimin üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Üstelik fazla miktarda demirin kullanılmasından dolayı çıkış suyunda çözünmüş ya da askıda demir miktarı artmaktadır (Deliktaş, 2011).

Literatürde elektrokimyasal yöntemler ile boyar madde giderimi konusunda birçok çalışma raporlanmıştır. Bunlardan, Basic Red 46 giderimi ile ilgili olan bazı çalışmaları Çizelge 4.2'de, Acid Red 172 ile ilgili olan bazı çalışmalar ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Literatürde ileri arıtma proseslerinde Basic Red 46 boyar madde giderimi.

Proses	Kirletici	Reaksiyon koşulları	Giderim verimi (%)	Referans
Elektrokoagülasyon (EC) Anot: Al Katot: Çelik	Basic Red 46 (BR46) Basic Blue 3 (BB3)	$j=60-80 \text{ A/m}^2$; $\text{pH}=5.5-8.5$; Optimum $T=5 \text{ dk}$; [Dye]<80 mg/l; iletkenlik>8 mS/cm	%75-99 KOİ giderimi	(Daneshvar vd., 2006)
Elektrooksidasyon Anot: PbO_2 Katot: Çelik	Basic Red 46 (BR46)	$[\text{BR46}]_0=500 \text{ mg/l}$; $\text{pH}=5.0$; Sıcaklık= 25°C ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=3 \text{ g/l}$; $I=0.2-1.2 \text{ A}$	Renk giderimi: %25.3; %49 sırasıyla akım değerleri 0.2 A; 1.2 A.	(Zhou & He, 2007)
Fotokatalitik	Basic Red 46 (BR46)	$[\text{BR46}]_0=40 \text{ mg/l}$ $[\text{IO}_4^-]_0=2 \text{ mM}$; $T=10 \text{ dk}$ $\text{pH}=3,2-8,0$	Renk giderimi: %77, %66, %57, %57, %61 sırasıyla pH değerleri: 3.2; 4.7 (orijinal pH); 6.1; 7.0; 8.0.	(Gözmen vd., 2009)
Elektrofenton (EF) & Fotoelektrofenton (PEF) & Fotoelektrofenton+Fotokatalitik (PEF/ TiO_2) & UV Lamba+ TiO_2	Basic Red 46 (BR46)	$[\text{BR46}]_0=20 \text{ mg/l}$; $\text{pH}=3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.05 \text{ mol/l}$; $[\text{Fe}^{+3}]_0=0.1 \text{ mmol/l}$; $I=100 \text{ mA}$; $T=90 \text{ dk}$	Renk giderimi: PEF/ TiO_2 (%91.6) > PEF (%83.5) > EF (31.7) > UV/ TiO_2 (%12)	(Zarei vd., 2010)
Elektrokoagülasyon Anot: Fe (2 anot) Katot: Fe (1 katot)	Basic Red 46 (BR46)	$[\text{BR46}]_0=30-200 \text{ mg/l}$; $\text{pH}=8.0$; $j=5-9 \text{ mA/cm}^2$; Sıcaklık= 35°C , $T=6 \text{ dk}$.	Renk giderimi: %98, %61, %39, %35 sırasıyla $[\text{BR46}]_0$ 30, 86, 160, 200 mg/l.	(Madi vd., 2019)
Fotodegradasyon (UV/ TiO_2)	Basic red 46 (BR46)	$[\text{BR46}]_0=25 \text{ mg/l}$; orijinal pH ; UV lamba yoğunluğu= 38.1 W/m^2	%100 renk giderimi, %57.63 mineralizasyon	(Berkani vd., 2020)

Çizelge 4.3 : Literatürde ileri arıtma proseslerinde Acid Black 172 boyar madde giderimi.

Proses	Kirletici	Reaksiyon koşulları	Giderim verimi (%)	Referans
Elektrooksidasyon Anot: BDD Katot: Ca/Pb & Çelik	Acid Black 172 (AB172)	[AB172] ₀ =100 mg/l; [elektrolit]=8*10 ⁻³ mol/l; pH=10; T=90 dk; j=15 mA/cm ²	Elektrot materyaline göre renk giderim hızı: Ca/Pb>Çelik Elektrolit türüne göre renk giderim hızı: [NaCl]>[Na ₂ SO ₄]>[NaNO ₃]	(Irina, 2009)
Elektrokoagülasyon Anot: Al Katot: Al	Acid Black 172 (AB172)	[AB172] ₀ =0-600 mg/l; pH=4-10; T=3-15 dk; I=0.5-3.5 A	Renk giderimi: %90.4 Optimum şartlar: [AB172] ₀ =300 mg/l; pH=7; T=9.16 dk; I=2 A.	(Taheri vd., 2012)
Sono-foto- elektrofenton (SPEF) Foto-elektrofenton (PEF) Sono-elektrofenton (SEF) Elektrofenton (EF)	Acid Black 172 (AB172)	[AB172] ₀ =200 mg/l; [H ₂ O ₂ /C ₀]=0.33; pH=3; T=50 dk; j=2 mA/cm ²	Renk giderimi: SPEF (%97.4) > PEF (%91.5) > SEF (%89.5) > EF (%82).	(Mahmou di vd., 2022)

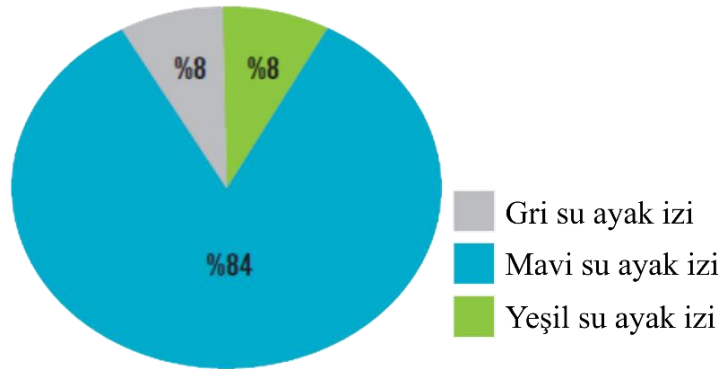
4.3 Tekstil Atıksularının Arıtılarak Yeniden Kullanılması

Tekstil atıksularının arıtılarak yeniden kullanılması, tekstil endüstrisinde sürdürülebilir su yönetimini sağlamak amacıyla ele alınmalıdır (Pinto vd., 2022). Küresel ölçekte faaliyet gösteren hazır giyim markaları, ticari anlaşmaları olan firmaları üretimdeki proses suyu tüketimini azaltmaları, atıksularını arıtmaları ve mümkünse proses içinde arıtılmış suyu yeniden kullanmaları için teşvik etmeye başlamıştır. İlerleyen yıllarda sektörel üretimde sürdürülebilir su yönetimi firmalar için bir tercih değil, zorunluluk olacağı açıkça görülmektedir.

4.3.1 Tekstil endüstrisi su ayak izi

Tekstil sektöründe hammadde olarak kullanılan pamuk bitkisinin su ayak izi, dünyanın toplam su ayak izinin %3,14'üdür. 1 kg pamuğun kumaşa dönüşebilmesi için ortalama 11.000 litre su harcanmakta olup, bu değer coğrafi konuma göre değişebilir. Türkiye'nin pamuk su ayak izi ortalamanın altında ve 6.836 m³/ton'dur (Mekonnen &

Hoekstra, 2010). Bu miktarın %84'ü mavi su ayak izi, %8'i gri su ayak izi ve kalan %8'i ise yeşil su ayak izidir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 : Pamuğun su ayak izi (TÜİK, WFN, CROPWAT).

Ülkemizde üretilen pamuk bitkisinin büyük bir kısmı tekstil ve giyim sektöründe kullanılmaktadır. Pamuk bitkisinin kumaşa dönüşme süreci su yoğunudur ve sektörde hammadde olarak pamuk bitkisi kullanılmaya devam ettikçe tekstil sektörünün kullandığı su miktarı da yüksek olacaktır. Bunun yanı sıra, pamuğun işlenmesi sonucunda ortaya çıkan atıksuyun bertarafı, farklı bir deyişle gri su ayak izi karşımıza çıkacaktır. Pamuğun hammadde olarak kullanıldığı yoğun su tüketimine sahip tekstil sektöründe, mevcut şartlardan ve su azlığından etkilenmeden sürdürülebilir üretim için atıksuyun yeniden kullanım prosesleri araştırılmalıdır.

4.3.2 Tekstil endüstrisi atıksuyu yeniden kullanım prosesleri

Kimyasalların ve kimyasal ürünlerin imalatı sektörünün ardından en fazla proses suyunun tüketildiği sektör tekstildir (TÜİK, 2016). Sektörde üretim aşamalarından proses suyunun en fazla kullanıldığı adımlar genellikle boyama ve bitim işlemleridir. Ürünün kalıcı olarak renklendirilmesinde kullanılan boyar maddenin tamamı ürüne geçemeyip bir kısmı suya karışmaktadır. Bu işlemler esnasında atıksu haline gelen proses suyu boyar maddelerin yanı sıra, boyamada kullanılan birçok yardımcı kimyasal da içermektedir. Boyama atıksuyunun, boyanın uygulama metoduna göre pH değerleri geniş bir aralıkta değişmesi ve birçok kimyasal içermesi sebebiyle, pH toleransı düşük olan kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılması sınırlıdır. Kimyasal içeriği ve pH dalgalanmalarına ek olarak yoğun renk içeriği de boyama atıksularının bir diğer problemidir. Boyar maddeler polimerik yapıları sebebiyle biyolojik olarak ayrışmaları zordur.

Lin ve Chen (1997) tarafından elektrokimyasal ve kimyasal koagülasyon yöntemlerinin tekstil atıksuyu çıkış suyunun rengini, bulanıklığını ve KOİ konsantrasyonunu etkili bir şekilde azalttığı; iyon değişimi yönteminin ise KOİ konsantrasyonunu, iletkenliği, Fe konsantrasyonunu ve toplam sertliği yeniden kullanım standardına düşürme potansiyeli olduğu belirtilmiştir. Ayrıca az miktarda (yaklaşık 200 mg/l) H₂O₂ ilavesinin elektrokimyasal arıtma prosesinin verimini %100'e kadar yükselttiği tespit edilmiştir. Elektrokimyasal işlemin, çökelme sorununa neden olabilecek çok sayıda küçük flok ürettiği gözlemlenen çalışmada bu sorun, 100 mg/l PAC ve 1 mg/l polimer kullanılarak kimyasal koagülasyon yoluyla etkili bir şekilde çözüldüğü ifade edilmiştir. Sonuç olarak su kalitesini yeniden kullanım standardına yükseltmek için katyonik ve anyonik iyon değiştirici reçineler kullanılarak iyon değişimi gerekli bulunmuş olup, arıtılmış atıksu kalitesi deiyonize su ile karşılaştırılabilir şekilde mükemmel olduğu belirtilmiştir (Lin & Chen, 1997).

Ciardelli ve Ranieri (2001) tarafından oksidasyon yöntemlerinin, doğrudan çevresel ve ekonomik faydalar sağlayan, tekstil atıksularının yeniden kullanımını amaçlayan arıtma prosesleri için umut verici yöntemler olduğu belirtilmiştir. Ozonlama yönteminin ise açık tonlarda boyama gibi kritik koşullarda bile suyun yeniden kullanılmasına imkân verecek seviyede renk ve KOİ giderimi için kullanılabileceği ve bu arıtma seviyesine ulaşmak için gerekli çalışma koşullarının düşük işletme maliyetleri ile uyumlu olduğu raporlanmıştır (Ciardelli & Ranieri, 2001).

da Silva vd (2016) tarafından yapılan çalışmada akrilik boyama atıksuyunun yalnızca BDD elektrotun kullanıldığı elektrokimyasal yöntemler veya kimyasal koagülasyon yöntemi kombinasyonu ile arıtılarak yeniden kullanıma izin verecek seviyeye ulaştığı tespit edilmiştir. Kimyasal koagülasyon yöntemi tek başına atıksu arıtımı için tüm kriterleri karşılamasa dahi, arıtılmış atıksuyun su bazlı boyaların üretiminde yeniden kullanılması için uygulanabilir olduğu kanıtlanmış olup, endüstriyel üretimde fazla su kullanılmasının önüne geçilmesini sağlayabileceği vurgulanmıştır (da Silva vd., 2016). Buna ek olarak atıksu arıtma sürecinde ilave zorluklar oluşturan kimyasal koagülasyon yönetimi sonucu oluşan atık çamurun geri dönüştürülmesi ve yeniden kullanılması gibi çamur yönetiminde iyi uygulamalar da gereklidir (Dassanayake vd., 2015).

Latva vd (2018) tarafından raporlanan çalışmada tekstil atıksularının yeniden kullanımını ele alınmaktadır. Renk giderimi ve reaktif boyanın uzaklaştırılması, arıtmada temel hedeftir. İleri oksidasyon prosesi, çevre dostu olan ozon, hidrojen

peroksit ve UV kombinasyonu kullanılan iyi bir yöntemdir. Arıtma için elektrokimyasal yöntemin optimizasyonu da etkili olduğu belirtilmiş olup, bu süreçte en iyi anot ve katot olarak bakır ve paslanmaz çelik seçilmiştir. Sodyum klorür ise elektrokimyasal proseslerde destekleyici bir elektrolit olarak kullanılır (Latha vd., 2018).

Núñez vd (2019) tarafından raporlanan çalışmada, keten boyama atıksuyu elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmış olup, analiz (pH, akım yoğunluğu ve işlem süresi için) en uygun değerlerin elde edildiği istatistiksel bir model kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre renk, bulanıklık ve KOİ için sırasıyla maksimum %80, %65 ve %24 giderim verimi tespit edilmiştir. Atıksuyun arıtılması için değişkenler, 8 mA/cm² akım yoğunluğu ve 10 dakika arıtma süresi optimal olarak ayarlanmıştır. Endüstri için ilave maliyet oluşturacağı sebebiyle pH ayarlanmamasına rağmen tespit edilen pH değerinin optimum aralıkta olduğu belirtilmiştir. Arıtılan atıksuyun renk, bulanıklık ve KOİ değerleri sırasıyla 56,1 Pt-Co mg/L, 2,3 NTU ve 196,3 mg/L olarak ölçülmüş olup, renk, bulanıklık ve KOİ için sırasıyla %86, %82 ve %59 giderim verimlerine ulaşıldığı raporlanmıştır. Arıtılmış keten boyama atıksuyunun, keten boyama sürecinde yeniden kullanılabilirliği ve boyanmış kumaşın rengini veya kalitesini etkilemeyeceği belirtilmiştir. Nihai ürünün renginde ihmal edilebilir (endüstri tarafından kabul edilen değer olan $\Delta E < 1$ ile) bir fark olduğu ifade edilmiştir. Çalışmanın sonucunda EC yönteminin, atıksuyun yeniden kullanılmasına imkân verdiği için tekstil endüstrisinde su kullanımını azaltmak amacıyla düşük maliyetli ve uygulaması kolay bir seçenek olduğu raporlanmıştır (Núñez vd., 2019).

Buscio vd (2019) tarafından yapılan çalışmada reaktif boyalar ile boyama yapılan bir prosesin atıksuyu elektrokoagülasyon ve ultraviyole radyasyon yönteminin kombinasyonları ile arıtılmıştır. Arıtma sonucunda %64 ila %94 renk giderimi sağlandığı raporlanmıştır. Arıtılan atıksuyun yeniden kullanım çalışmasında elde edilen sonuçlara göre yöntem, tekstil atıksularını arıtmak için uygulandığında suyun %70'i ve tuzun %72'ye kadarı yeniden kullanılabilir. Genel olarak renk farklılıkları (ΔE) değerleri 1'den küçük olduğu ve bu nedenle tekstil firması kabul kriterlerini karşıladığı belirtilmiştir (Buscio vd., 2019).

Bouchareb vd (2021) iplik kumaş boyama atıksuyunun arıtımında elektrokimyasal oksidasyon (EO), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) membran proseslerinin etkinliğinin değerlendirilerek bu prosesleri karşılaştırmışlardır. Tekstil atıksuyu

elektrooksidasyon deneyleri grafit elektrot ile farklı akım yoğunluklarında ve pH değerlerinde gerçekleştirilirken, membran filtrasyon deneyleri iki farklı NF ve RO membranı ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, NF membran prosesinin KOİ, renk ve iletkenlik için düşük giderim verimi gösteren iplik kumaş boyama atıksuyu için uygun olmadığı belirtilmiştir. Ancak EO prosesi ve RO membranları, NF membranlarının aksine yüksek KOİ ve renk giderimi sağladığı ifade edilmiştir. EO sonuçları, pH değeri 6 iken ve 180 dakikalık reaksiyon süresi, 50 mA/cm² akım yoğunluğunda %99'dan fazla renk giderimi ve %80'den fazla KOİ giderim verimi belirtilmiştir. İplik kumaş atıksuyunun arıtımı için RO membranının kullanılması ile renk konsantrasyonunun nispeten tamamen giderildiğini ve KOİ'nin %98 oranında giderildiği tespit edilmiştir. EO prosesinin iletkenlik giderme verimi %31,2 iken, RO membranlarının iletkenlik giderme verimi %97,1 olarak raporlanmıştır. Çalışmada sonuç olarak RO membranı ile arıtılan su, yıkama ve boyama gibi işlemlerde yeniden kullanılabileceği ve böylece su tüketimini ve atıksu arıtma maliyetini azaltarak ekonomik kazanç sağlayacağı belirtilmiştir (Bouchareb vd., 2021).

Tekstil atıksuyundaki yüksek boya konsantrasyonları ve tuzluluk nedeniyle, geleneksel teknolojiler ile arıtılmış atık suyun yeniden kullanımı için gereken kalite sağlanamamaktadır. Bu hususta hem tuz geri kazanımı sağlayan hem de istenilen kalitede arıtılmış atıksu sağlayabilen ileri oksidasyon yöntemlerinden elektrokimyasal prosesler ile tekstil atıksuyunun arıtılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemlerden elektrooksidasyon prosesi ile tuz geri kazanımı ve yeniden kullanıma imkân veren kalitede su sağlanmasının yanı sıra ekotoksisiteyi 18,6 kata kadar azalttığı belirtilmiştir (Pinto vd., 2022).

Genel olarak burada bahsedilen çalışmalar, en önemli çevre sorunu olan su kirliliğinin önüne geçilmesi ve mevcut kaynakların korunmasına yönelik olası katkıları temsil etmektedir. Bu bağlamda, arıtılmış tekstil atıksuyunun yeniden kullanımı, suyla ilgili çevre yönetimi araştırmalarında izlenecek en uygun yol için çalışmalar raporlanmaya devam etmektedir. Bu çalışmada ise ikincil bir kirletici oluşturmaması ve temiz reaktiflerin kullanılması ile dikkat çeken elektrokimyasal yöntemler ile boyar madde gideriminde proses optimizasyonu yapılmış olup, arıtılmış atıksuyun yeniden kullanımı incelenmiştir.

5. MATERYAL VE METOT

5.1 Kullanılan Boyar Maddeler ve Özellikleri

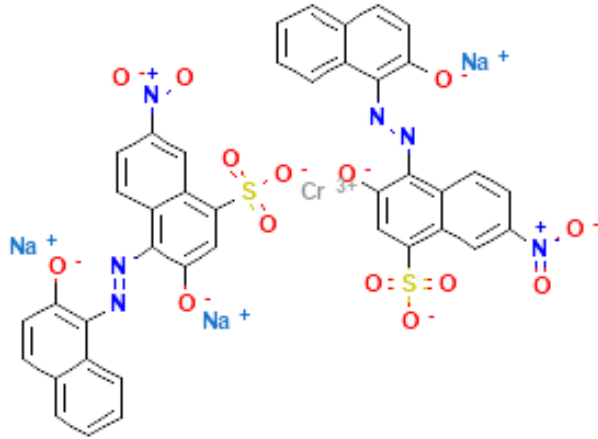
Çalışmada boyama özelliklerine göre iki farklı boyar madde kullanılmış olup, boyar maddelerden biri boyama özelliğine göre asit boyar maddeler sınıfında yer almaktadır ve color index (C.I.) adı Acid Black 172'dir. Bir diğer boyar madde ise boyama özelliklerine göre bazik boyar maddeler sınıfında yer alırken, color index (C.I.) adı Basic Red 46'dır.

Acid Black 172 (AB172) boyar maddesinin genel özellikleri Çizelge 5.1'de, Basic Red 46 (BR46) boyar maddesinin genel özellikleri ise Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Acid Black 172 boyar maddesinin özellikleri (PubChem, 2022a).

Ticari Adı	Isolan Black
Color Index (C.I.) Adı	Acid Black 172
Kimyasal Formül	$C_{40}H_{20}CrN_6Na_3O_{14}S_2$
Molekül Kütlesi (g/mol)	993,7
Dalga Boyu – λ (nm)	285
CAS numarası	57693-14-8

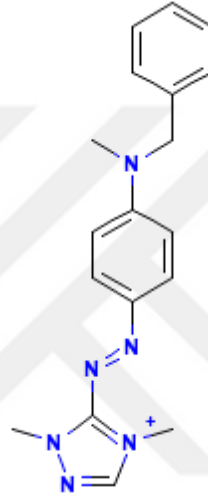
Yapısal Formülü



Çizelge 5.2 : Basic Red 46 boyar maddesinin özellikleri (PubChem, 2022b).

Ticari Adı	Astrazon Red
Color Index (C.I.) Adı	Basic Red 46
Kimyasal Formül	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₆
Molekül Kütlesi (g/mol)	401,3
Dalga Boyu – λ (nm)	533
CAS numarası	12221-69-1

Yapısal Formülü

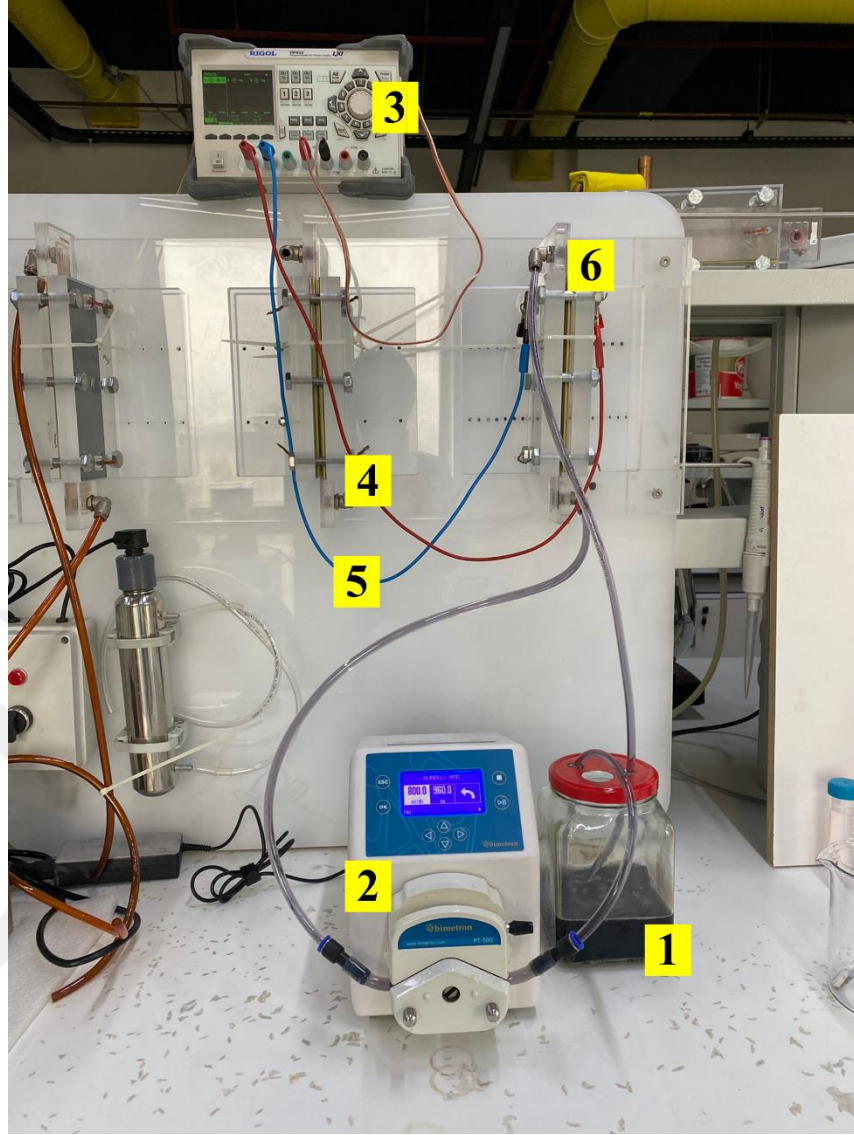


5.2 Deney Düzenegi

5.2.1 Elektrooksidasyon deney düzenegi

Elektrooksidasyon deneyleri’de cam malzemeden yapılan 12 x 10 cm boyutlarında reaktör kullanılmıştır. Elektrotlar 19,5 x 6 cm boyutlarında iken çözelti ile temas eden aktif anot yüzey alanı 50 cm²’dir. Elektrooksidasyon deney düzeneginde bir adet anot ve bir adet katot elektrot kullanılmıştır.

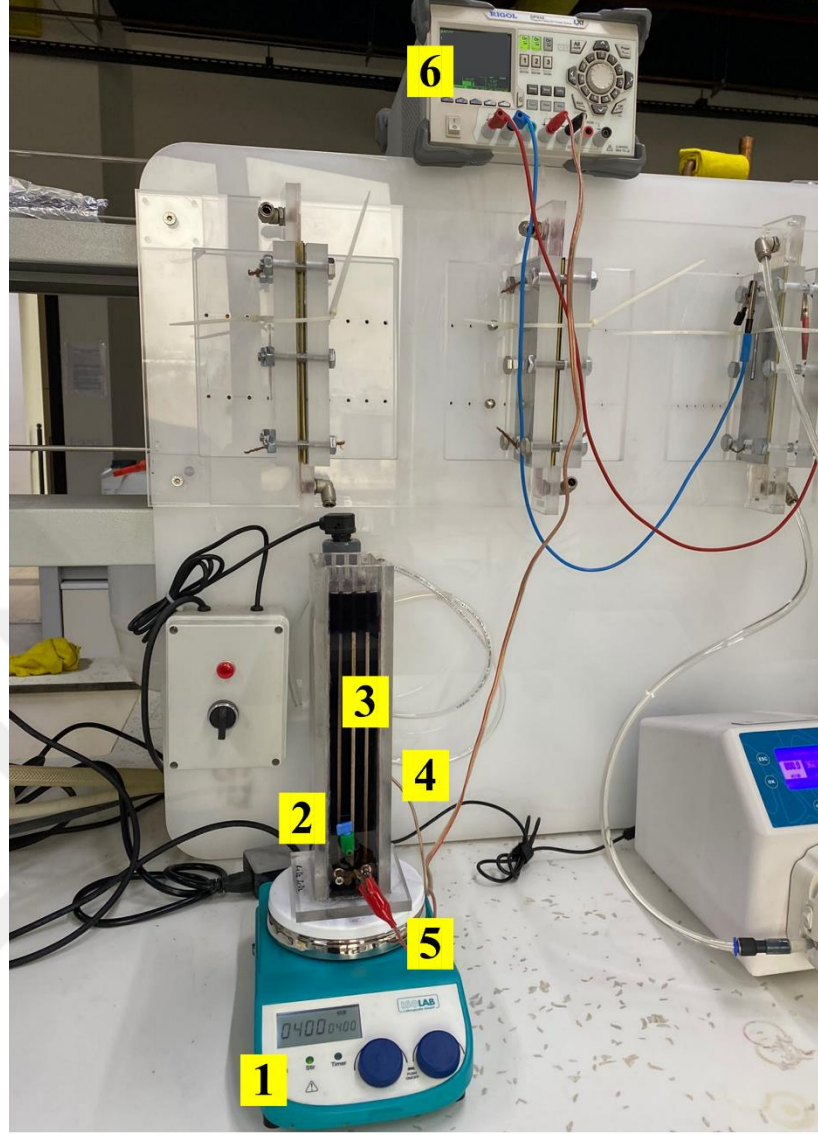
Elektrotlar arası mesafe 10 mm olarak ayarlanmıştır. Rigol markasına ait DP832 model numaralı güç kaynağı kullanılmış olup, reaktör içerisindeki sirkülasyonu sağlamak için Bimetron marka PT-500 model numaralı peristaltik pompa kullanılmıştır. Elektrooksidasyon deney düzenegi Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 : Elektrooksidasyon deney düzeneği (1: elektrooksidasyon reaktörü, 2: peristaltik pompa, 3: DC güç kaynağı, 4: anot elektrot bağlantısı, 5: katot elektrot bağlantısı, 6: elektrotlar).

5.2.2 Elektrokoagülasyon deney düzeneği

Elektrooksidasyon deneylerinde pleksi malzemeden yapılan 27,5 x 6 cm boyutlarında reaktör kullanılmıştır. Kullanılan deney düzeneğinde 2 adet anot elektrot, 3 adet katot elektrot olmak üzere 5 adet elektrot kullanılmıştır. Her bir elektrot arası mesafe 10 mm olarak ayarlanmıştır. Elektrotlar 20 cm x 6 cm boyutlarında olup, tamamen çözeltinin içerisine batmış olarak yerleştirilmiştir. Çözelti ile temas eden aktif anot yüzeyi 4 adet ve aktif anot yüzey alanı ise 480 cm²'dir. Rigol markasına ait DP832 model numaralı güç kaynağı kullanılmıştır ve reaktör içerisindeki karışım için Isolab marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon deney düzeneği Şekil 5.2'de verilmiştir.

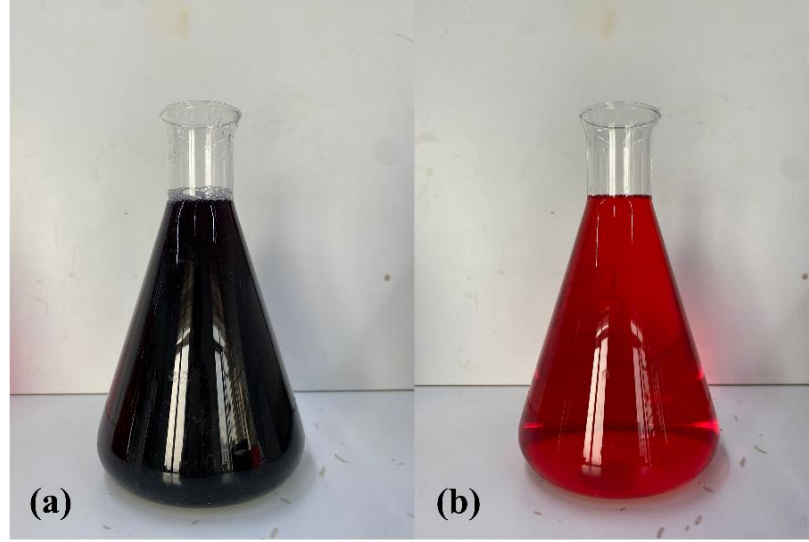


Şekil 5.2 : Elektrokoagülasyon deney düzeneği (1: manyetik karıştırıcı, 2: pleksiglas reaktör, 3: elektrotlar, 4: katot elektrotların bağlantısı, 5: anot elektrotların bağlantısı, 6: DC güç kaynağı).

5.3 Deneysel Çalışma

5.3.1 Boyar maddelerin hazırlanması

Deneylerde kullanılmak üzere 50 mg/l boyar madde konsantrasyonunda sentetik boya atıksuları hazırlanmıştır (Şekil 5.3). İletkenliği arttırmak amacıyla elektrolit olarak 1000 mg/l sodyum hidroksit (NaCl) eklenmiştir. Hazırlanan sentetik boya atıksularından her bir deney seti için kullanılan numune hacmi 500 ml'dir.



Şekil 5.3 : Sentetik boya atıksuları (a) AB172; (b) BR46.

Hazırlanan sentetik boya atıksuları Thermo Scientific Evolution 201 UV-Visible Spektrofotometre ile taranmıştır ve her bir boya çözeltisi için maksimum pik verdiği dalga boyları analiz edilmiştir (Şekil 5.4). Arıtılan sentetik boya atıksularına ait numuneler, anlık olarak, UV-Visible spektrofotometre ile tespit edilen maksimum pik verdikleri dalga boylarında ölçülmüştür.



Şekil 5.4 : Thermo Scientific Evolution 201 UV-Visible spektrofotometre.

5.3.2 Elektrooksidasyon (EO) deneyi

Elektrooksidasyon deneyleri, kontrol deneyleri ve model matris deney setleri olmak üzere Şekil 5.1’de verilen deney düzeneğinde iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Kontrol Deneyleri

EO kontrol deneylerinde her iki boyar madde ile ayrı ayrı hazırlanan 50 mg/l boya ve 1000 mg/l elektrolit konsantrasyonuna sahip sentetik boya atıksuları ile çalışılmıştır. Her bir deney seti için 500 ml hacminde boya çözeltisi kullanılmıştır. Kontrol deneyleri 3 farklı anot elektrot ve paslanmaz çelik katot elektrot ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, anot-katot olarak sırasıyla Ti/RuO₂-IrO₂-paslanmaz çelik, Ti/IrO₂-Ta₂O₅-paslanmaz çelik ve BDD-paslanmaz çelik olmak üzere 3 farklı elektrot kombinasyonu denenmiştir. Kontrol deneyleri için elektrooksidasyon deneyleri 800 ml/dk sirkülasyon hızında ve 0,1 amperde, 2 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sentetik boya atıksuyunun orijinal pH değerinde başlatılmış olup, 150 dakika deney süresince 10, 25, 40, 60, 80, 120 ve 150.dk'larda olmak üzere 7 kez numune alınmıştır. Numuneler anlık olarak UV spektrofotometrede ölçülmüştür.

Model Matris Deneyleri

Model matrisleri, farklı reaksiyon süresi, pH ve akım değerlerinde olmak üzere 15 deney seti çalışılmıştır. EO model matris deneyleri AB172 çözeltisi için 30-150 dk aralığında, BR46 çözeltisi için ise 25-75 dk aralığında gerçekleştirilmiştir. Her iki boya çözeltisi için akım değerleri 0,05-0,15 Amper aralığında değişirken, pH değerleri 3, 5 ve 7 olarak çalışılmıştır. EO kontrol deneyleri sonucunda AB172 çözeltisi için BDD-paslanmaz çelik anot-katot kombinasyonu seçilirken, BR46 çözeltisi için Ti/RuO₂-IrO₂-paslanmaz çelik anot-katot kombinasyonu seçilmiştir. pH değerleri 1 N, 0,5 N ve 0,1 N H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Model matris deneyleri, EO kontrol deneyleri ile eş deney düzeğinde gerçekleştirilmiştir.

5.3.3 Elektrokoagülasyon (EC) deneyi

Elektrokoagülasyon deneyleri, kontrol deneyleri ve model matris deney setleri olmak üzere Şekil 5.2'de verilen deney düzeneğinde iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Kontrol Deneyleri

EC kontrol deneylerinde her iki boyar madde ile ayrı ayrı hazırlanan 50 mg/l boya ve 1000 mg/l elektrolit konsantrasyonuna sahip sentetik boya atıksuları ile çalışılmıştır. Her bir deney seti için 500 ml hacminde boya çözeltisi kullanılmıştır. Kontrol deneyleri 2 farklı anot ve katot elektrot kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, anot-katot kombinasyonları sırasıyla Fe-Fe ve Al-Al elektrot olarak

kullanılmış olup, deney düzeneğinde 2 adet anot ve 3 adet katot elektrot yerleştirilmiştir. EC kontrol deneyleri 400 rpm karıştırıcı hızında ve 0,05 amperde, 0,104 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sentetik boya atıksuyunun orijinal pH değerinde başlatılmış olup, AB172 için 15 dakika deney süresince 1, 3, 5, 7, 10, 13 ve 15.dk'larda olmak üzere; BR46 için 50 dakika deney süresince 1, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50.dk'larda olmak üzere 7 kez numune alınmıştır. Numuneler anlık olarak 0,45 µm şırınga filtreden geçirilerek UV spektrofotometrede ölçülmüştür.

Model Matris Deneyleri

Model matrisleri, farklı reaksiyon süresi, pH ve akım değerlerinde olmak üzere 15 deney seti çalışılmıştır. EC model matris deneyleri AB172 çözeltisi için 5-15 dk aralığında, BR46 çözeltisi için ise 5-25 dk aralığında gerçekleştirilmiştir. Her iki boya çözeltisi için akım değerleri 0,01-0,05 amper aralığında değişirken, pH değerleri 3, 5 ve 7 olarak çalışılmıştır. EC kontrol deneyleri sonucunda AB172 çözeltisi için Al-Al anot-katot kombinasyonu seçilirken, BR46 çözeltisi için Fe-Fe anot-katot kombinasyonu seçilmiştir. pH değerleri 1 N, 0,5 N ve 0,1 N H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Model matris deneyleri, EC kontrol deneyleri ile eş deney düzeğinde gerçekleştirilmiştir.

5.4 Deneysel Dizayn Yöntemi ve Veri Analizi

Elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon prosesleri işletme şartlarını optimize etmek amacıyla Cevap Yüzey Yöntemi Box-Behnken Dizaynı uygulanmıştır. Cevap Yüzey Yöntemi uygulaması çeşitli basamaklardan oluşmaktadır. Bu basamaklar; bağımsız değişkenlerin seçimi ve değer aralıklarının belirlenmesi, deneysel dizaynın belirlenmesi ve deneylerin gerçekleştirilmesi, deneysel sonuçlar baz alınarak lineer regresyon model eşitliğinin oluşturulması, model uygunluğunun doğrulanması ve modelin grafiksel gösterimi ve optimal şartların elde edilmesidir.

Deneylerin yürütülmesi için farklı dizaynlar kullanılmaktadır. Bu dizaynlar deneysel noktaların seçimi ve deney seti sayısı ile birbirinden ayrılmaktadır. Box-Behnken deneysel dizaynı (BBD) tüm cevap yüzey metotları arasında maksimum verime ulaşmak için uygulanacak deney sayısı bakımından en avantajlı olan alt tasarım modellerinden biridir (Ahmadi vd., 2017; Khodadoust & Ghaedi, 2014; Mohadesi &

Shokri, 2019). BBD tasarımında doğrusal etkileşimleri ve kuadratik etkileri doğru bir şekilde tanımlamak için ikinci dereceden polinom modeli kullanılarak deney sayısı minimize edilmektedir. Uygulanması gereken deney seti sayısı Denklem 5.1 kullanılarak belirlenmiştir.

$$Deney\ sayısı = 2k(k - 1) + C_0 \quad (5.1)$$

Burada, k faktör sayısını ve C_0 merkez nokta sayısını ifade etmektedir. Bu çalışmada BBD deneysel tasarım matrisinde 3 merkez nokta kullanılmış ve böylece deney seti sayısı 15 olarak hesaplanmıştır.

Box-Behnken dizaynı, aynı zamanda parametrelerin interaktif etkilerinin belirlenmesine ve etki düzeyinin ölçülmesine de imkân vermektedir (Kaur et al.,2019). Denklem 5.2, cevaplar ve proses parametreleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Genel cevap yüzey fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$M = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \pm \delta_r \quad (5.2)$$

Burada M tüm sistemi, $x_1, x_2, \dots, x_k$ etki düzeyi ölçülen faktörleri, f cevap fonksiyonunu ve δ_r istatistiksel hatayı temsil etmektedir. Bu çalışmada tahmin edilen cevap M, AB172 ve BR46 boyar maddelerinin yüzde (%) giderim verimlerini temsil etmektedir.

Elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon proseslerini optimize etmek için cevap yüzey regresyon analizi uygulamasında kullanılan kuadratik eşitlik modeli Denklem (5.3'te verilmiştir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.3)$$

Eşitlikte y cevabı, x_i girdi faktörleri, β_0 model sabiti, β_i ($i=1,2,\dots,k$) lineer katsayıları, β_{ii} ($i=1,2,\dots,k$) kuadratik katsayıları, β_{ij} ($i=1,2,\dots,k; j=1,2,\dots,k$) interaktif katsayıları, k faktör veya parametrelerin sayısını ve ε ise istatistiksel hatayı temsil etmektedir. Her bir bağımsız değişken Denklem (5.4'e göre kodlanmıştır.

$$yx_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (5.4)$$

Burada, x_i değişkenin boyutsuz değerini, X_i değişkenin gerçek değerini, X_0 merkez noktada değişkenin gerçek değerini, ΔX değişim değerini temsil etmektedir.

BBD deneysel tasarımını gerçekleştirmek için Design Expert 11.0.1.0 yazılım programı kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon ve elektrokoksidasyon prosesleri işletme parametreleri olan başlangıç pH değeri, uygulanan akım değeri ve reaksiyon süresi bağımsız değişken olarak, AB172 ve BR46 boyar maddelerinin giderim verimleri model cevapları olarak seçilmiştir. Her bir faktörün aldığı değer aralığı ön deneysel çalışmalar ile belirlenmiş olup, -1 ile +1 aralığında kodlanmıştır. Değer aralığı veya kod seviyesi elektrokoagülasyon prosesi için Çizelge 5.3'te; elektrokoksidasyon prosesi için Çizelge 5.4'te verilmiştir. Üç faktör için Box-Behnken tasarımı kullanılarak oluşturulan 15 deney seti ise bir sonraki bölümde Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de verilmiştir. Deneysel çalışmanın sonunda model uygunluğunu test etmek için ANOVA uygulanmış ve optimum şartları doğrulamak için validasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.3 : Elektrokoagülasyon prosesi bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri.

Boyar Madde	EC Prosesi Faktörler	Orjinal Faktör	-1	0	+1
AB172	Başlangıç pH değeri	A	3	5	7
	Akım yoğunluğu, (mA/cm ²)	B	0.02	0.06	0.1
	Reaksiyon süresi, dk	C	5	10	15
BR46	Başlangıç pH değeri	A	3	5	7
	Akım yoğunluğu, (mA/cm ²)	B	0.02	0.06	0.1
	Reaksiyon süresi, dk	C	5	15	25

Çizelge 5.4 : Elektrooksidasyon prosesi bağımsız değişkenler ve kodlanmış değerleri.

Boyar Madde	EO Prosesi Faktörler	Orjinal Faktör	-1	0	+1
AB172	Başlangıç pH değeri	A	3	5	7
	Akım yoğunluğu, (mA/cm ²)	B	1	2	3
	Reaksiyon süresi, dk	C	30	90	150
BR46	Başlangıç pH değeri	A	3	5	7
	Akım yoğunluğu, (mA/cm ²)	B	1	2	3
	Reaksiyon süresi, dk	C	25	50	75

Boyar madde gideriminde uygulanan EC ve EO proseslerinde kullanılacak anot materyalinin seçimi giderim verimleri ve spesifik enerji tüketim değerleri alınarak değerlendirme yapılmıştır.

EC ve EO prosesleri enerji maliyetlerini hesaplamak için aşağıda verilen Denklem 5.5 ve Denklem 5.6 kullanılmıştır.

$$SEC \left(\frac{kWh}{m^3} \right) = \frac{U \times i \times t}{10^3 \times V} \quad (5.5)$$

$$SEC \left(\frac{kWh}{mg} \text{ boyar madde} \right) = \frac{U \times i \times t}{10^3 \times V \times (C_0 - C_t)} \quad (5.6)$$

Burada C_0 ve C_t sırasıyla t_0 ve t_t zamanlarında boyar madde konsantrasyonlarını (mg/L), U uygulanan voltaj miktarını, i akım değerini (A), t reaksiyon süresini (saat) ve V atıksu hacmini (L) temsil etmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Kontrol Deneyleri

AB172 ve BR46 boyar maddelerinin EC ve EO prosesleri ile gideriminde öncelikle optimum verimin elde edildiği anot materyallerini belirlemek için kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. EC prosesi için en yaygın olarak kullanılan elektrotlar olan Al ve Fe elektrotlar kullanılmıştır. Şekil 6.1’de ve Şekil 6.3’te Al ve Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile sentetik atıksudan AB172 ve BR46 boyar maddelerin zamana bağlı giderim verimleri verilmiştir. Şekil 6.1’de görülmektedir ki AB172 gideriminde Al elektrotlar daha efektif iken, Şekil 6.3’te BR46 gideriminde Fe elektrotların daha efektif olduğu görülmektedir.

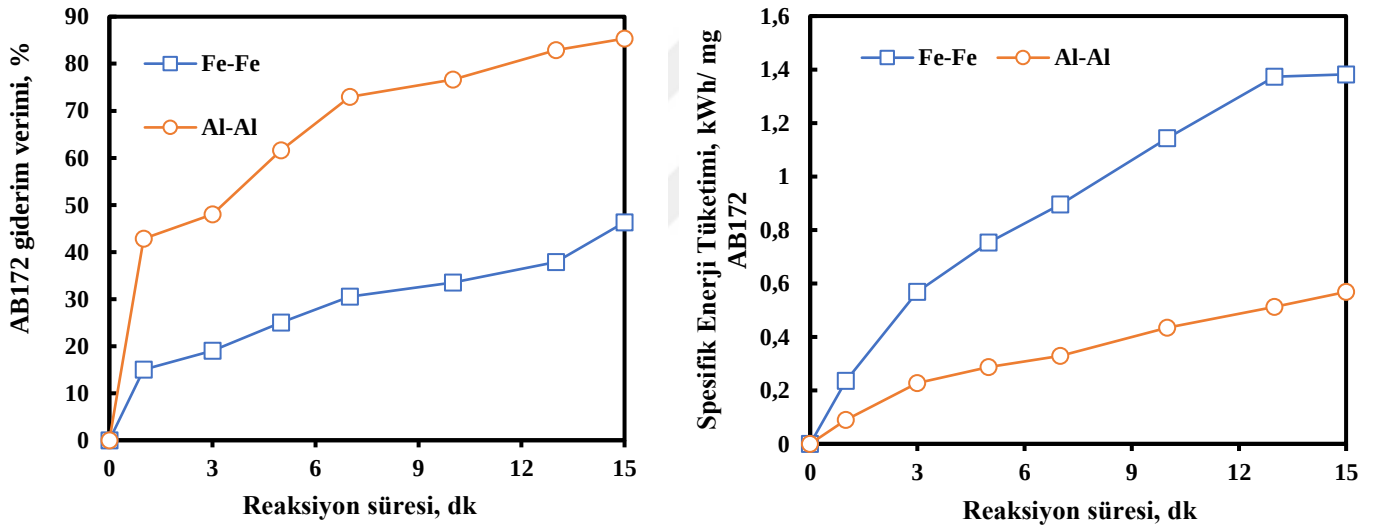
EC prosesinde Al anot kullanılarak orijinal pH değerinde 0,104 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %85 AB172 boyar madde giderim verimi elde edilirken; Fe anot kullanılarak orijinal pH değerinde 0,104 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde 50 dakikalık reaksiyon süresi sonunda %99 BR46 boyar madde giderim verimi elde edilmiştir. Farklı anot materyalleri için giderim verimlerinin yanında spesifik enerji tüketim (SEC) değerleri de değerlendirilmiştir. SEC değerlerinin düşük olması enerji tüketiminin dolayısıyla maliyetin daha düşük olması anlamına gelmektedir. Anot materyali seçerken giderim veriminin yüksek olması, SEC değerinin ise düşük olması istenmektedir.

AB172 boyar madde gideriminde Al anot kullanıldığında SEC değeri daha düşük bulunmuştur (Şekil 6.1). BR46 boyar madde gideriminde ise Fe anot kullanıldığında SEC değeri daha düşük bulunmuştur (Şekil 6.3). AB172 boyar madde gideriminde optimum anot materyali Al elektrot iken, BR46 boyar madde gideriminde ise optimum anot materyali Fe elektrot seçilmiştir.

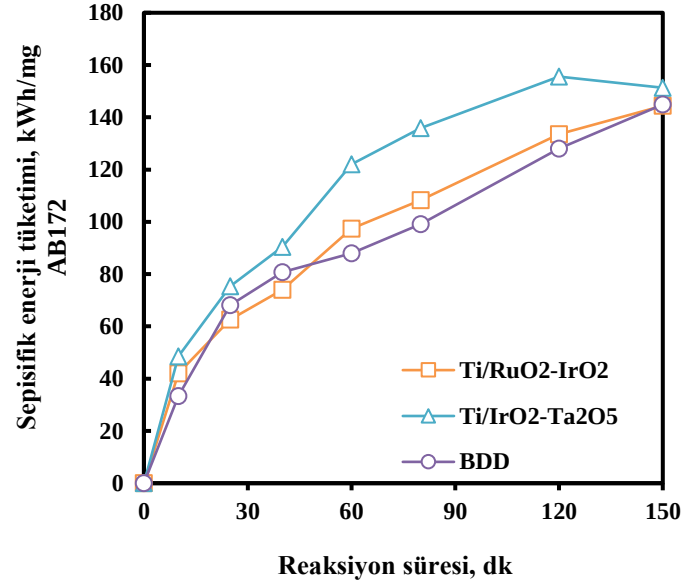
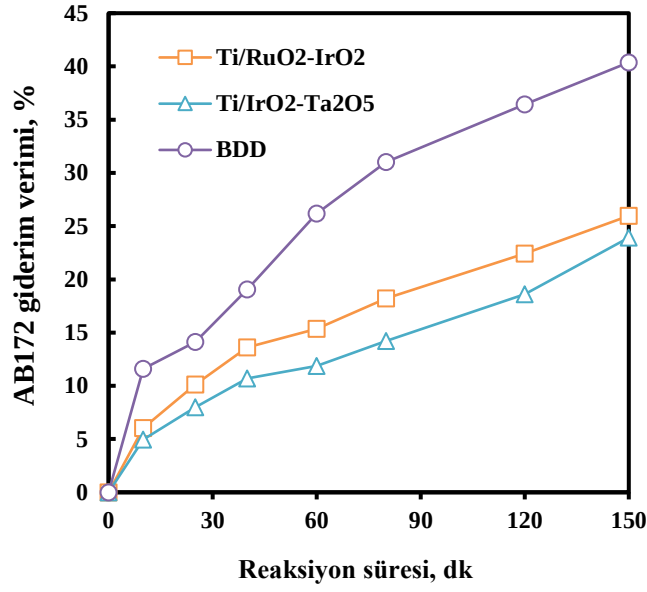
EO prosesi ile boyar madde gideriminde farklı anot materyalleri kullanılarak en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği anot materyali belirlenmiştir. Elektrokoksidadasyon prosesinin verimi kullanılan anot materyalinin performansı ile doğrudan ilişkilidir. Anot malzemenin elektrokatalitik aktivitesi elektron transfer

hızını etkilemektedir. Daha yüksek elektrokatalitik aktivite daha yüksek elektron transfer hızı demektir.

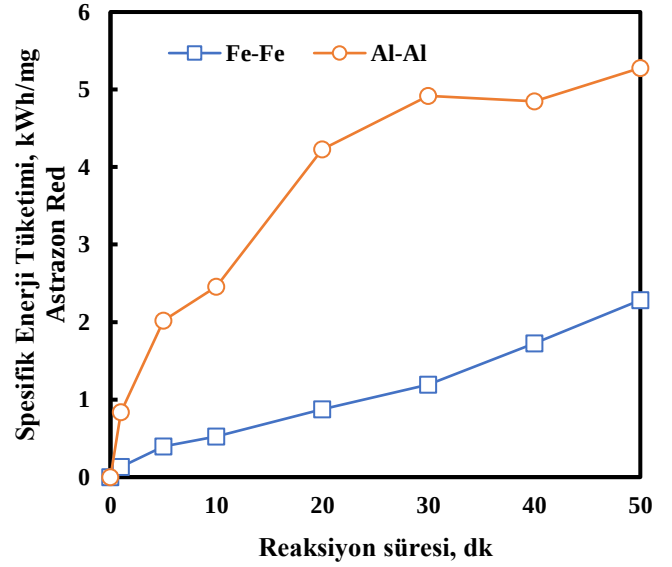
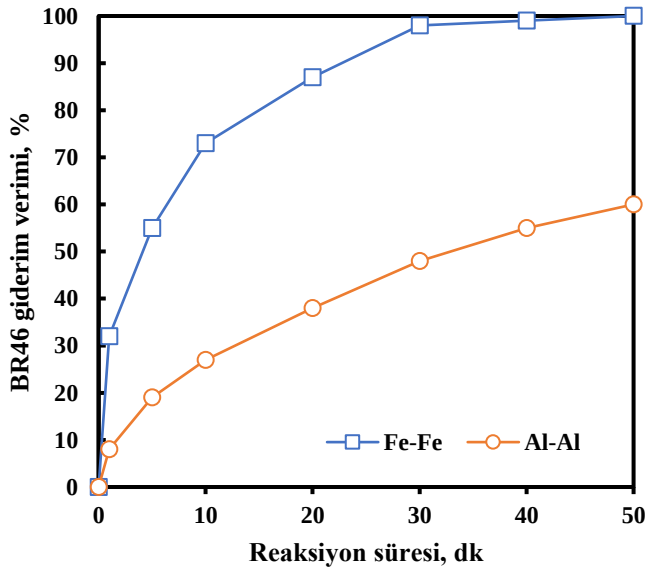
EO prosesi ile boyar madde gideriminde BDD, Ti/RuO₂-IrO₂ ve Ti/IrO₂-Ta₂O₅ anot materyalleri için giderim verimleri ve SEC değerleri bakımından değerlendirilmiştir (Şekil 6.2 & Şekil 6.4). Tüm bu parametreler dikkate alınarak değerlendirme yapıldığında, AB172 boyar maddesi için optimum anot materyal BDD iken, BR46 için Ti/RuO₂-IrO₂ elektrot seçilmiştir. BDD anot kullanılarak elde edilen AB172 boyar madde giderim verimi %40 iken, Ti/RuO₂-IrO₂ anot materyali kullanılarak elde edilen BR46 giderim verimi %91 olarak belirlenmiştir. EO prosesi kontrol deneyleri 5,15 pH değerinde, 2 mA/cm² akım yoğunluğunda, AB172 boyar maddesi ve BR46 boyar maddesi için sırasıyla 150 ve 90 dakikalık reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir.



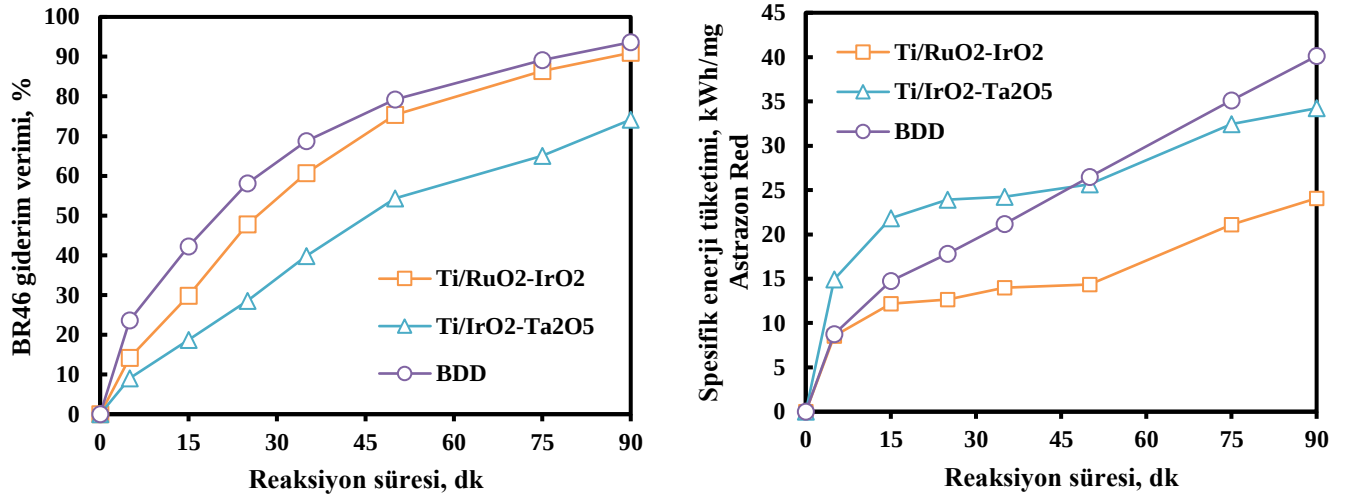
Şekil 6.1 : AB172 / EC kontrol deneyleri.



Şekil 6.2 : AB172 / EO kontrol deneyleri.



Şekil 6.3: BR46 / EC kontrol deneyleri.



Şekil 6.4: BR46/EO kontrol deneyleri.

6.2 Regresyon Modelleri ve İstatistiksel Analiz

Box Behnken dizaynı; her bir $Y = f(x)$ cevabının A, B ve C bağımsız değişkenlerinin fonksiyonu olarak tahmin edildiği ve eşitliklerde verilen bir sabit, üç birinci dereceden etki (A,B,C), üç kuadratik etki (A^2 , B^2 , C^2) ve üç interaktif (AB, AC, BC) etkinin toplanarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Deneysel verilerin, başlangıç pH değeri, uygulanan akım değeri ve reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olan AB172 ve BR46 boyar madde giderim verimlerini (%) temsil eden polinomiyal modele uygunluğu Design Expert 11.0.1.0 yazılım programı kullanılarak analiz edilmiş ve model eşitlikleri aşağıda verilmiştir.

$$\text{AB172 giderim verimi, \%}_{EC} \quad (6.1)$$

$$= +84.33 + 6.34A + 16.99B + 15.16C - 3.71AB - 2.02AC - 6.23BC - 14.00A^2 - 6.92B^2 - 4.59C^2$$

$$\text{AB172 giderim verimi, \%}_{EO} \quad (6.2)$$

$$= +32.07 - 5.08A + 7.22B + 14.75C - 2.61AB - 0.5787AC - 1.39BC - 6.55A^2 - 0.0998B^2 + 8.49C^2$$

$$\text{BR46 giderim verimi, \%}_{EC} \quad (6.3)$$

$$= +45.70 + 4.24A + 8.29B + 15.42C + 0.8992AB \\ - 0.3785AC + 5.75BC + 1.51A^2 + 5.73B^2 - 1.76C^2$$

$$\text{BR46 giderim verimi, \%}_{EO} \quad (6.4)$$

$$= +72.33 - 8.68A + 17.09B + 11.63C + 3.14AB + 4.87AC \\ + 4.36BC + 3.49A^2 - 8.62B^2 + 1.43C^2$$

Burada, A, B ve C sırasıyla başlangıç pH değeri, uygulanan akım ve reaksiyon süresinin kodlanmış değerleridir. Sistemin cevapları olan AB172 ve BR46 giderimi için Eşitlik 6.1, Eşitlik 6.2, Eşitlik 6.3 ve Eşitlik 6.4 kullanılarak elde edilen tahmini ve gerçek değerler Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de listelenmiştir.

Çizelge 6.1 : AB172 giderimi için Box-Behnken dizayn matrisi ile tahmini ve deneysel değerler.

AB172	Faktör			Elektrokoagülasyon, %		Elektrooksidasyon, %	
Set	A	B	C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	-1	-1	0	33.46	36.37	20.06	20.68
2	1	-1	0	54.26	56.47	14.81	15.72
3	-1	1	0	79.97	77.77	41.24	40.32
4	1	1	0	85.94	83.03	25.56	24.94
5	-1	0	-1	37.96	42.22	23.43	23.76
6	1	0	-1	53.98	58.95	14.71	14.75
7	-1	0	1	81.53	76.57	54.45	54.41
8	1	0	1	89.48	85.21	43.42	43.09
9	0	-1	-1	41.61	34.44	18.06	17.11
10	0	1	-1	82.94	80.89	33.74	34.32
11	0	-1	1	75.16	77.22	49.96	49.38
12	0	1	1	91.57	98.73	60.07	61.03
13	0	0	0	85.75	84.33	34.56	32.07
14	0	0	0	85.57	84.33	30.40	32.07
15	0	0	0	81.66	84.33	31.25	32.07

Çizelge 6.2 : BR46 giderimi için Box-Behnken dizayn matrisi ile tahmini ve deneysel değerler.

BR46	Faktör			Elektrokoagülasyon, %		Elektrooksidasyon, %	
Set	A	B	C	Gerçek	Tahmini	Gerçek	Tahmini
1	-1	-1	0	44.72	41.31	57.11	61.93
2	1	-1	0	51.99	48.00	36.74	38.28
3	-1	1	0	52.09	56.08	91.37	89.83
4	1	1	0	62.96	66.37	83.56	78.74
5	-1	0	-1	25.75	25.40	79.14	79.17
6	1	0	-1	34.40	34.64	48.76	52.06
7	-1	0	1	57.25	57.01	95.99	92.69
8	1	0	1	64.40	64.74	85.08	85.06
9	0	-1	-1	27.96	31.71	45.62	40.78
10	0	1	-1	40.43	36.78	64.71	66.23
11	0	-1	1	47.41	51.06	56.83	55.31
12	0	1	1	82.88	79.13	93.37	98.21
13	0	0	0	45.01	45.70	73.83	72.33
14	0	0	0	44.74	45.70	70.30	72.33
15	0	0	0	47.36	45.70	72.86	72.33

Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’den görülmektedir ki AB172 ve BR46 giderim verimleri EC prosesinde sırasıyla %33,46-%91,57 ve %25,75-%82,88 aralığında, EO prosesinde ise sırasıyla %14,71-%60,07 ve %36,74-%95,99 aralığında değişiklik göstermektedir. Model tahminleri ile deneysel sonuçlar birbirine yakındır (Çizelge 6.1 - Çizelge 6.2).

Model uygunluğunun değerlendirilmesi veri analizinin en önemli kısmıdır denilebilir. Model uygunluğunun değerlendirilmesi için bazı katsayıların belirlenmesi gereklidir. Bu amaçla gerçekleştirilen Varyans Analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 6.3’te verilmiştir. ANOVA sonuçları toplam varyasyonu iki alt bileşene ayırır: model ile ilgili varyasyon ve deneysel hata ile ilgili varyasyon. Bu iki varyasyonun karşılaştırılması ile modelin anlamlı olup olmadığını ortaya konur (Aleboyeh vd., 2008; Santos & Boaventura, 2008). Bu karşılaştırma için de F değeri kullanılır. Model F değeri, model ortalama kareler değerinin, artık ortalama kareler değerine bölümü ile elde edilmektedir (Arslan-Alaton vd., 2009). Büyük F değerleri cevaptaki

varyasyonun çoğunun regresyon modelleri ile açıklanabildiği, düşük p değerleri (<0.05) modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu, p değerinin 0.0001 değerinden düşük olması ise modelin istatistiksel olarak çok anlamlı olduğu anlamına gelmektedir. İlgili güvenlik seviyesinde hesaplanan F değerinin, tablo F değerinden büyük olması, bu güvenilirlik seviyesinde hesaplanan Fisher varyans oranının kuadratik modelin verilerle yüksek düzeyde uyumluluğunu destekleyecek kadar büyük olduğunu ve arıtma kombinasyonlarının yüksek düzeyde anlamlı olduğunu göstermektedir (Yetilmezsoy vd., 2009). $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{tablo}}$ ise Fisher F testi %95 kesinlik oranı ile bağımsız değişkendeki varyasyonun önemli oranda regresyon modeli ile açıklanabilir olduğunu ifade etmektedir. Çizelge 6.3'te görülmektedir ki tüm modeller için elde edilen F değerleri, F_{tablo} değerinden yüksektir.

Çizelge 6.3 : Model istatistiksel analizi.

Cevap	AB172		BR46	
	EC	EO	EC	EO
Kareler Toplamı	5581.76	2858.39	2877.28	4582.56
Kareler Ortalaması	620.20	317.60	319.70	509.17
F-değeri	13.24	107.21	13.97	19.39
P-değeri	0.0055	< 0.0001	0.0048	0.0022
R²	0.9597	0.9948	0.9618	0.9722
Ayarlanmış R²	0.8873	0.9856	0.8929	0.9220
Yeterli hassasiyet	11.5065	32.9284	13.7540	14.3257
Varyans Katsayısı, %	9.68	5.21	9.84	7.28

Model F değerleri EC prosesi ile AB172 ve BR46 boyar madde giderimi için sırasıyla 13,24 ve 13,97 olarak; EO prosesi ile AB172 ve BR46 boyar madde giderimi için sırasıyla 107,21 ve 19,39 olarak belirlenmiş olup, F değerleri yeterince büyüktür şeklinde yorumlanabilir. Aynı zamanda p değerleri her iki prosesin iki cevabı için de 0,05 değerinden düşük olarak tespit edilmiştir. Büyük F değerleri ve düşük p değerleri modellerin anlamlılığının göstergesidir (Çizelge 6.3).

Çizelge 6.4 : 6 Kuadratik model regresyon parametreleri ANOVA sonuçları.

Model- EC/AB172	Kareler Toplamı	Df	Kareler Ortalaması	F değeri	P-değeri	Yorum
A-pH değeri	321.86	1	321.86	6.87	0.0470	Anlamlı
B-Akım (A)	2309.39	1	2309.39	49.32	0.0009	Anlamlı
C-Reaksiyon süresi	1837.50	1	1837.50	39.24	0.0015	Anlamlı
AB	55.03	1	55.03	1.18	0.3278	Anlamsız
AC	16.34	1	16.34	0.3490	0.5804	Anlamsız
BC	155.37	1	155.37	3.32	0.1282	Anlamsız
A ²	723.81	1	723.81	15.46	0.0111	Anlamlı
B ²	176.68	1	176.68	3.77	0.1097	Anlamsız
C ²	77.76	1	77.76	1.66	0.2539	Anlamsız
Artık	234.14	5	46.83			
Model Uygunsuzluğu	223.46	3	74.49	13.95	0.0676	Anlamsız
Saf hata	10.68	2	5.34			
Toplam Korelasyon	5815.91	14				

Model EO/AB172	Kareler Toplamı	Df	Kareler Ortalaması	F değeri	P-değeri	Yorum
A-pH değeri	206.80	1	206.80	69.81	0.0004	Anlamlı
B-Akım (A)	416.49	1	416.49	140.59	< 0.0001	Çok Anlamlı
C-Reaksiyon süresi	1739.50	1	1739.50	587.18	< 0.0001	Çok Anlamlı
AB	27.20	1	27.20	9.18	0.0291	Anlamlı
AC	1.34	1	1.34	0.4522	0.5311	Anlamsız
BC	7.75	1	7.75	2.62	0.1668	Anlamsız
A ²	158.64	1	158.64	53.55	0.0007	Anlamlı
B ²	0.0368	1	0.0368	0.0124	0.9156	Anlamsız
C ²	266.12	1	266.12	89.83	0.0002	Anlamlı
Artık	14.81	5	2.96			
Model Uygunsuzluğu	5.16	3	1.72	0.3566	0.7943	Anlamsız
Saf hata	9.65	2	4.83			
Toplam Korelasyon	2873.20	14				

Çizelge 6.4 (devam) : 6 Kuadratik model regresyon parametreleri ANOVA sonuçları.

Model EC/BR46	Kareler Toplamı	Df	Kareler Ortalaması	F değeri	P-değeri	Yorum
A-pH değeri	143.94	1	143.94	6.29	0.0540	Anlamsız
B-Akım (A)	549.16	1	549.16	24.00	0.0045	Anlamlı
C-Reaksiyon süresi	1903.38	1	1903.38	83.17	0.0003	Anlamlı
AB	3.23	1	3.23	0.1413	0.7224	Anlamsız
AC	0.5729	1	0.5729	0.0250	0.8805	Anlamsız
BC	132.25	1	132.25	5.78	0.0613	Anlamsız
A ²	8.40	1	8.40	0.3673	0.5710	Anlamsız
B ²	121.10	1	121.10	5.29	0.0697	Anlamsız
C ²	11.48	1	11.48	0.5017	0.5104	Anlamsız
Artık	114.43	5	22.89			
Model Uygunsuzluğu	110.28	3	36.76	17.72	0.0539	Anlamsız
Saf hata	4.15	2	2.07			
Toplam Korelasyon	2991.71	14				
Model EO/BR46	Kareler Toplamı	Df	Kareler Ortalaması	F değeri	P-değeri	Yorum
A-pH değeri	603.35	1	603.35	22.98	0.0049	Anlamlı
B-Akım (A)	2336.01	1	2336.01	88.98	0.0002	Anlamlı
C-Reaksiyon süresi	1082.22	1	1082.22	41.22	0.0014	Anlamlı
AB	39.50	1	39.50	1.50	0.2746	Anlamsız
AC	94.82	1	94.82	3.61	0.1158	Anlamsız
BC	76.13	1	76.13	2.90	0.1493	Anlamsız
A ²	44.94	1	44.94	1.71	0.2477	Anlamsız
B ²	274.51	1	274.51	10.46	0.0231	Anlamlı
C ²	7.51	1	7.51	0.2860	0.6157	Anlamsız
Artık	131.27	5	26.25			
Model Uygunsuzluğu	124.62	3	41.54	12.49	0.0750	Anlamsız
Saf hata	6.65	2	3.33			
Toplam Korelasyon	4713.83	14				

Model uygunluğu öncelikle determinasyon katsayısı ile değerlendirilmektedir. İyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir (Davarnejad vd., 2014a). Ancak model tahmin yeteneği sadece R^2 değeri ile değerlendirilemez çünkü R^2 değeri modeldeki terim sayısı arttıkça istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın artmaktadır. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır (Montgomery, 2010). R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında büyük bir fark olması modelin anlamlı olmayan terimleri içerdiğinin göstergesidir. Tahmini ve gerçek değerler arasındaki fark terimsel olarak fark olarak ifade edilmektedir ve model uyumluluğunun değerlendirilmesinde fark değerleri önemli rol oynamaktadır. Bağımlı değişken üzerinde anlamlı etkisi olan bağımsız değişken sayısı arttıkça, ayarlanmış R^2 değeri artmakta, modele anlamlı olmayan değişkenler ilave edildikçe ayarlanmış R^2 değeri düşmektedir. Yine anlamlı olup olmamasından bağımsız olarak değişken sayısı arttıkça R^2 değeri artmaktadır. Dolayısıyla anlamlı olmayan değişken sayısı arttıkça R^2 değeri ile ayarlanmış R^2 değeri arasındaki fark artmaktadır (Nam vd., 2018). Çizelge 6.3'te görülmektedir ki tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür. Tüm modeller için de elde edilen yüksek korelasyon katsayısı değerleri ($R^2 > 0.80$) regresyon modelinin deneysel değerlere uyduğunun ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasındaki ilişkiyi mükemmel bir şekilde açıkladığının göstergesidir.

Varyans katsayısı (CV) değeri tahmini cevabın standart hata değerinin gerçek değerinin ortalama değerine bölünmesi ile hesaplanmaktadır ve model tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Modelin tekrarlanabilir olması için CV değerinin %10'un üzerinde olmaması istenmektedir (Biglarjoo vd., 2016; Davarnejad vd., 2014b; Nam vd., 2018). Yeterli hassasiyet (AP) değeri sinyal-ses oranı değeri indeksi olarak tanımlanmaktadır. AP dizayn noktalarında tahmin edilen değer aralıkları ile ortalama tahmini hatayı karşılaştırmaktadır. 4'ün üzerinde elde edilen AP değerleri cevaplar için yeterli sinyali göstermekle birlikte kuadratik modelin dizayn alanının yönünü belirlemek için kullanılabileceği şeklinde yorumlanmaktadır (Zinatizadeh vd., 2006). Tüm modeller için elde edilen CV değerleri 10'dan küçük, AP değerleri ise 4'ten büyüktür (Çizelge 6.3). Bu sonuçlar CV değerleri için rasyoneldir denilebilir çünkü her iki proses de basit teknikler kullanılarak kontrol edilebilir yöntemlerdir.

Model uygunluğu model uygunsuzluğu testi ile de değerlendirilebilir. Model uygunsuzluğu testi deneysel çalışma sınırları içinde veri noktalarını temsil etmede

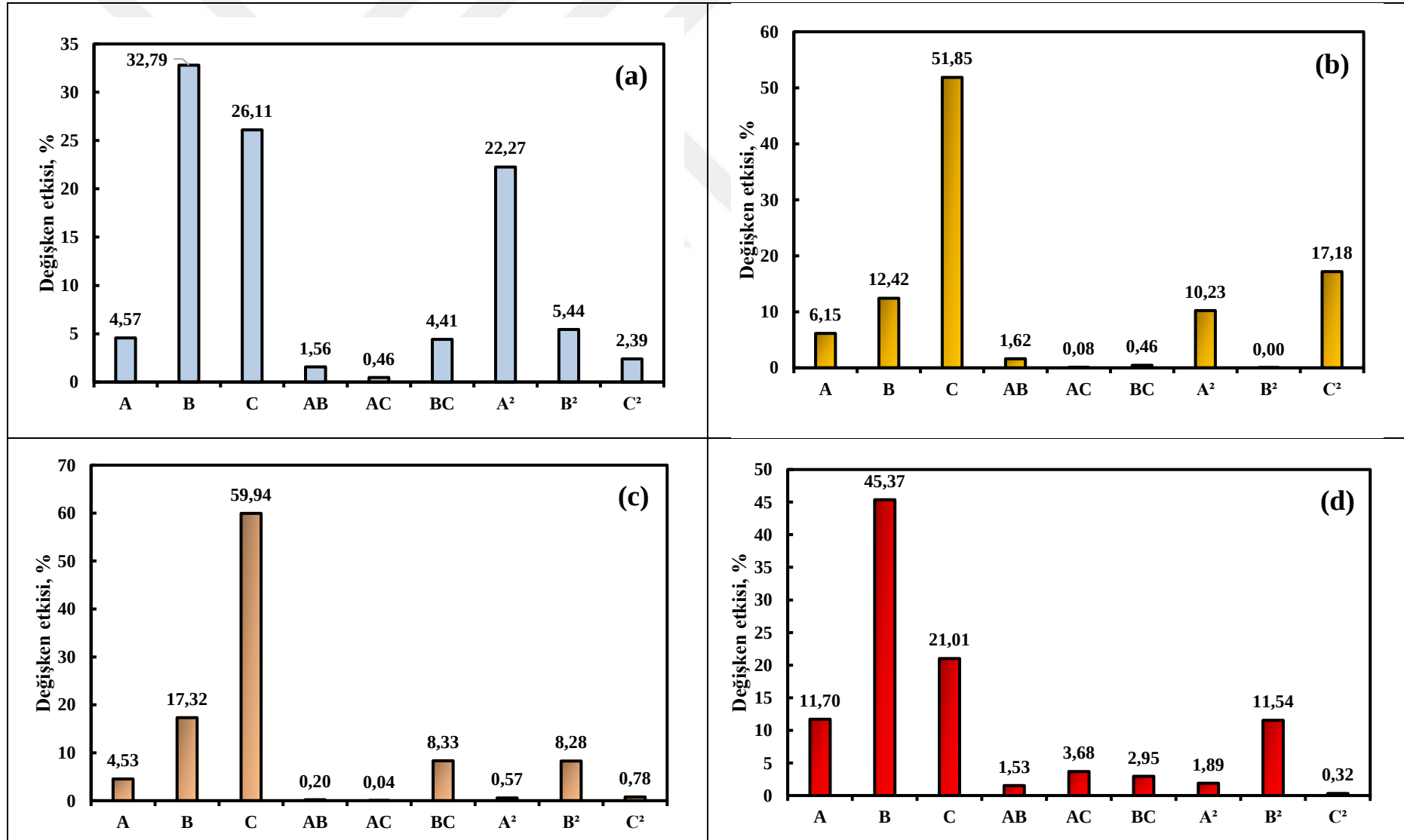
model hatasını ölçmek için kullanılır. Test model hatasını ölçmek için tekrarlanan deneysel dizayn noktalarını (genellikle merkez noktalar) kullanarak artık hata/saf hata oranını baz almaktadır. Model uygunsuzluğu değerinin anlamsız olması istenmektedir. Model uygunsuzluğunun anlamsız olması, modellerin her iki proses ile boyar maddelerin seçilen değişken aralıklarında giderim verimlerini tahmin etmek için uygun olduğunun göstergesidir (- ve + değer aralıkları) (Ozturk & Yilmaz, 2020). Model uygunsuzluğunun anlamlı olması ise modellerde açıklanamayan sistematik varyasyonların olabileceğine işaret etmektedir. EC prosesi model uygunsuzluğu testi F değerleri AB172 ve BR46 boyar maddeleri için sırasıyla 13,95 ve 17,72 olarak; EO prosesi model uygunsuzluğu testi F değerleri ise sırasıyla 0,36 ve 12,49 olarak belirlenmiştir. EC ve EO prosesleri model uygunsuzluğu p değerleri AB172 ve BR46 boyar maddeleri için 0,05 değerinden yüksek bulunmuş olup, tüm modellerin model uygunsuzluğu anlamsız olarak yorumlanmıştır (Çizelge 6.4).

EC ve EO prosesleri ile AB172 ve BR46 boyar maddeleri gideriminde elde edilen verimler çok geniş aralıklarda yer almamaktadır. Bu demektir ki AB172 ve BR46 boyar maddeleri giderim verimleri çalışmada seçilen parametrelerin seçilen değer aralıklarından kuvvetli olarak etkilenmemektedir. Bu etki regresyon eşitliklerinde yer alan terimlerin katsayı değerlerinin de geniş aralıklarda yer almaması ile desteklenmektedir. Pareto analizi elde edilen sonuçların yorumlanmasında kullanılmaktadır ve aşağıda verilen Denklem 6.5 yardımıyla uygulanmaktadır. Her bir parametrenin (lineer, kuadratik veya interaktif) sistemin cevabı olan AB172 ve BR46 boyar maddeleri giderim verimine katkısı hesaplanmış ve bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerine lineer, kuadratik ve interaktif etkilerinin gösterildiği Pareto grafiği analizi Şekil 6.5'te verilmiştir.

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (6.5)$$

Bağımlı değişkenler üzerinde bağımsız değişkenleri standardize etkileri ve aralarındaki etkileşimleri Pareto grafikleri çizilerek belirlenmiştir (Şekil 6.5). Pareto grafiğinde her bir barın uzunluğu her bir faktörün cevap üzerinde standardize etkisinin boyutunu göstermektedir (Yetilmezsoy vd., 2009). Kısa olan barlara sahip parametrelerin giderim verimine katkıları düşük, uzun olan barlara sahip

parametrelerin giderim verimine katkıları yüksek düzeydedir şeklinde yorum yapılabilir. Şekil 6.5'den görülmektedir ki tüm lineer parametreler AB172 ve BR46 boyar maddeleri giderimi üzerinde önemli derecede etkiye sahiptir. AB172'nin EC prosesi ile gideriminde lineer parametreler arasında önem sıralaması akım yoğunluğu > reaksiyon süresi > pH değeri şeklinde iken, EO prosesi için reaksiyon süresi > akım yoğunluğu > pH değeri şeklindedir. BR46'nin EC prosesi ile gideriminde lineer parametreler arasında önem sıralaması reaksiyon süresi > akım yoğunluğu > pH değeri şeklinde iken, EO prosesi için akım yoğunluğu > reaksiyon süresi > pH değeri şeklindedir. Kuadratik parametreler her iki proses için de etkili değildir. AB172'nin EC prosesi ile gideriminde interaktif parametrelerin arasında önem sıralaması pH değeri > akım yoğunluğu > reaksiyon süresi şeklinde iken EO prosesi için reaksiyon süresi ve pH değeri daha önemlidir denilebilir. BR46'nin EC ve EO prosesleri ile gideriminde interaktif parametrelerden sadece akım yoğunluğu önemlidir. Pareto analizi ile elde edilen sonuçlar ANOVA analizi sonuçları ile uyumludur.



Şekil 6.5 : Pareto grafikleri (a) AB172/EC (b) AB172/EO (c) BR46/EC (d) BR46/EO.

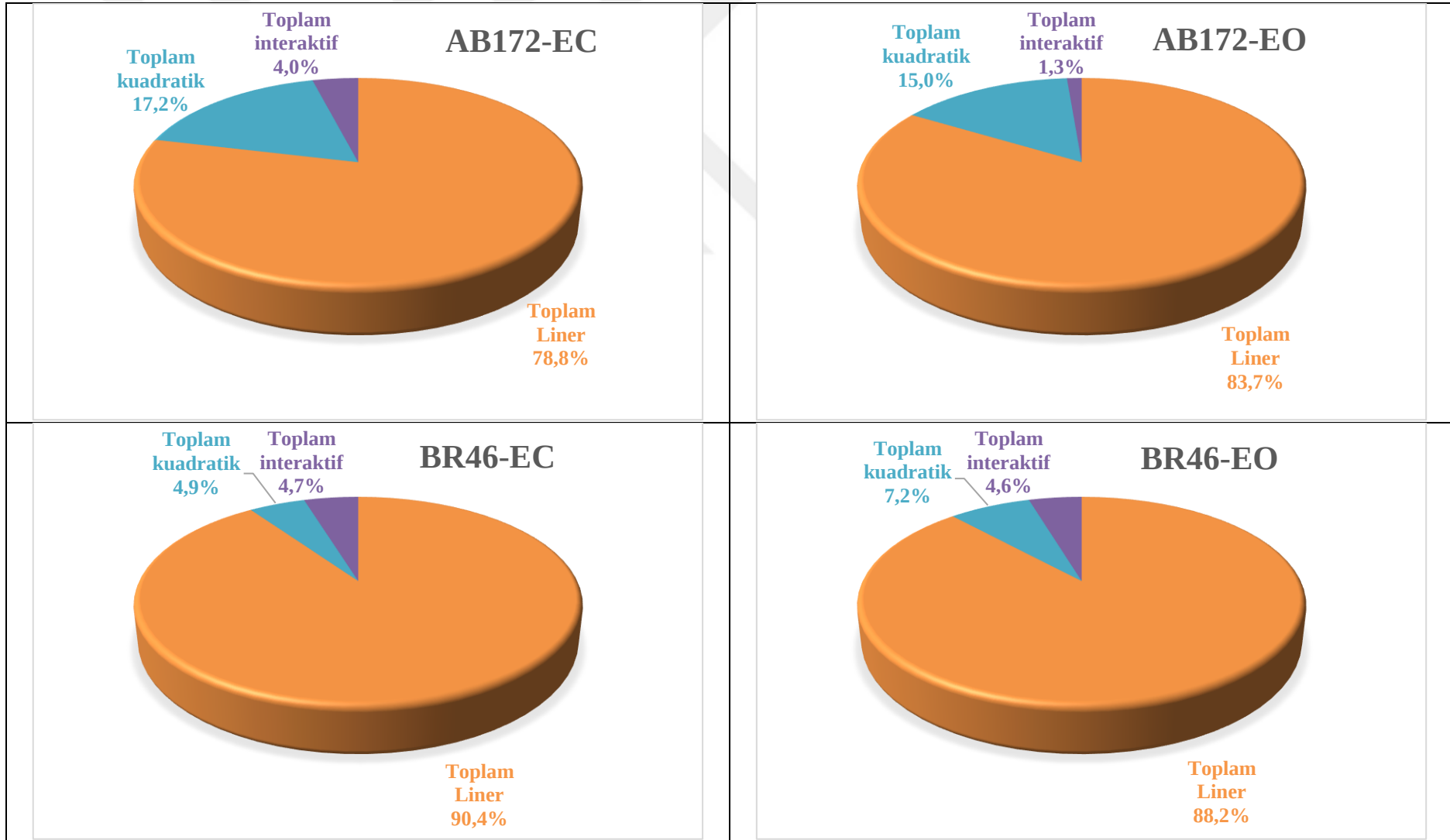
ANOVA’da her bir model bileşeni için kareler toplamı tanımlanmış ve Çizelge 6.4’te verilmiştir. Her model bileşeninin katkı yüzdeleri ilgili terimin kareler toplamı ve toplam SS değeri baz alınarak hesaplanmaktadır. Lineer, kuadratik ve interaktif terimlerin katkı yüzdesi değerleri bağımsız değişkenlerin arasındaki rölatif değerler esas alınarak belirlenmektedir (Gholami vd., 2021; Hamidi vd., 2021). Katkı yüzdesi hesaplarında aşağıda verilen denklemler kullanılmıştır (Yetilmezsoy vd., 2009).

$$TPC_i = \frac{\sum_{i=1}^n SS_i}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (6.6)$$

$$TPC_{ii} = \frac{\sum_{i=1}^n SS_{ii}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (6.7)$$

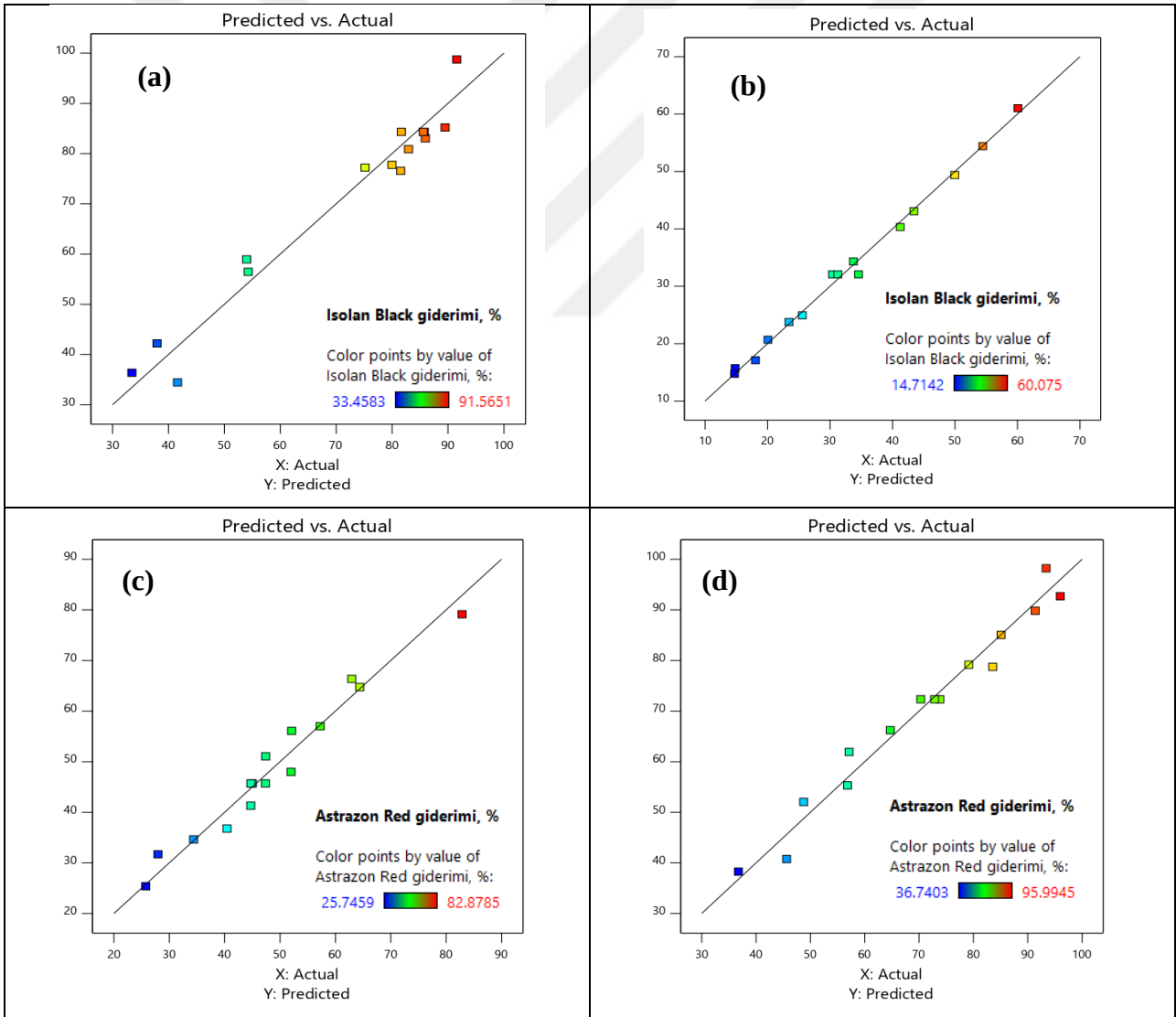
$$TPC_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^n SS_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (6.8)$$

Burada TPC_i , TPC_{ij} and TPC_{ii} sırasıyla lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdeleri, SS_i , SS_{ij} , and SS_{ii} sırasıyla lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin hesaplanmış kareler toplamını temsil etmektedir. Lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin katkı yüzdeleri grafiksel olarak Şekil 6.6’da gösterilmiştir. Şekil 6.6’da görülmektedir ki birinci dereceden (lineer) terimler her iki proses için de en yüksek katkı yüzdelere sahiptir. Her iki proses için de en düşük katkı yüzdesine interaktif terimler sahiptir. Bu durum bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimlerin boyar madde giderim verimi tahmininde yüksek etkiye sahip değildir şeklinde yorumlanabilir. Giderim verimleri üzerinde lineer, kuadratik ve interaktif terimlerin toplam katkı yüzdeleri değerlendirildiğinde lineer parametrelerin en fazla paya sahip olduğu görülmektedir. Her ne kadar bu konuda spesifik olarak daha detaylı çalışmaların yapılması gerekli olsa da şu söylenebilir ki EC ve EO prosesleri ile sentetik atıksudan boyar madde giderim verimleri ile her bir tekil parametre arasında doğrudan ve lineer bir ilişkinin mevcudiyeti söz konusudur. Eğer interaktif terimlerin katkı payı yüksekse proses üzerinde değişkenlerin birleşik davranışları baskındır ve proses değişkenler arasındaki kompleks reaksiyonlar üzerinden gerçekleşiyor demektir. Ancak her iki proses üzerinde de interaktif parametrelerin etki düzeyi çok düşüktür dolayısıyla kompleks reaksiyonlar söz konusu değildir. Toplam kareler toplamı değerleri baz alınarak hesaplanan toplam katkı yüzdeleri sonuçları ANOVA sonuçları ve Pareto grafikleri ile uyumludur.

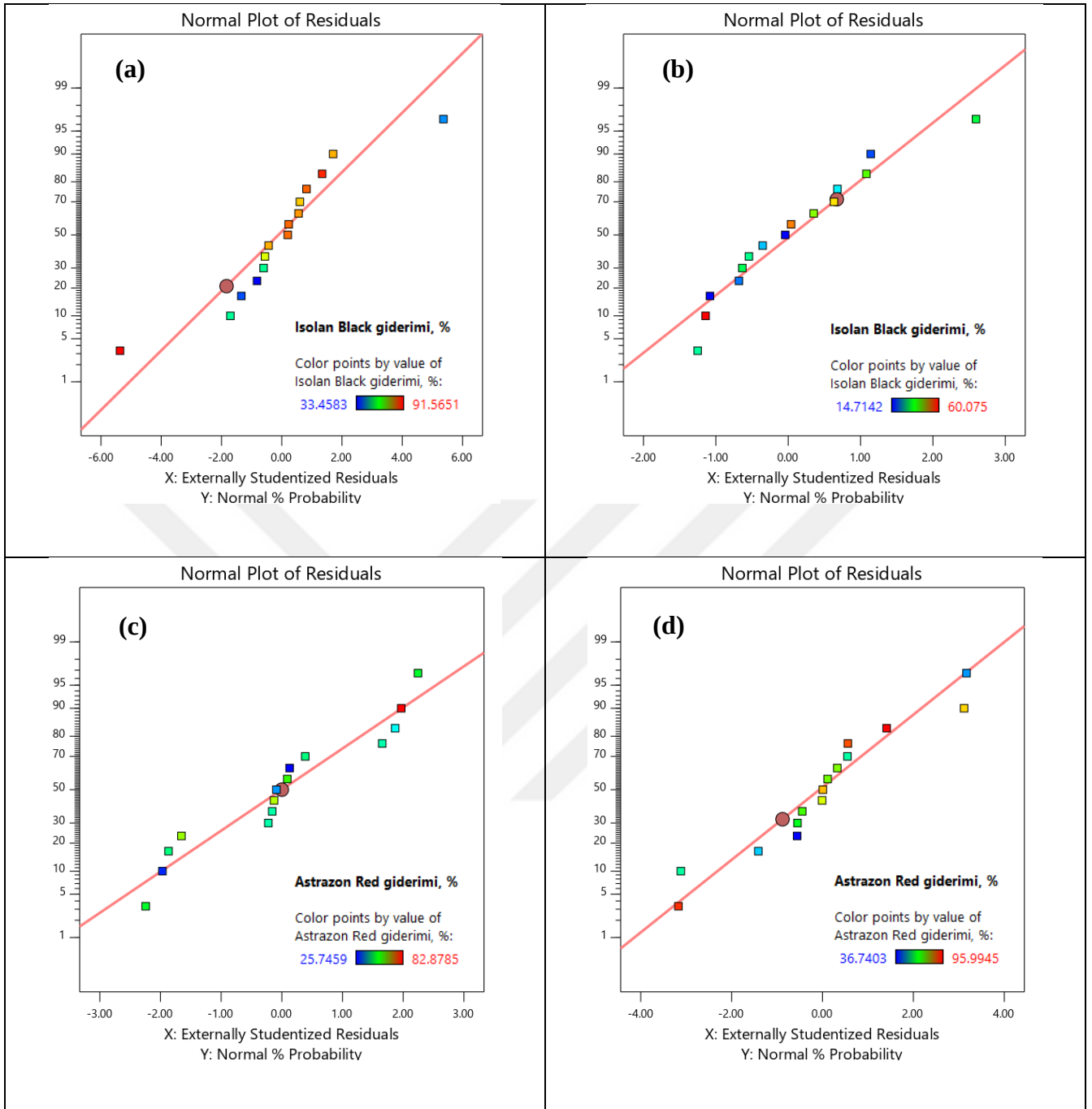


Şekil 6.6 : Lineer, kuadratik ve interaktif terimlerin katkı yüzdeleri.

Katsayılarla ilave olarak geliştirilen modellerin uygunluğunu değerlendirmek, gerçek ve tahmini değerler arasındaki ilişkiyi analiz etmek için Şekil 6.7’de verilen diyagnostik diyagramlar (artıkların normal olasılık dağılım grafiği ve tahmini ve deneysel değerlerin dağılım grafiği) esas alınmıştır. Normal dağılım grafiğinde görüldüğü üzere noktalar düz bir doğrunun etrafında toplanmaktadır. Normal olasılık dağılım grafiğinde artıkların neredeyse düz bir doğru meydana getirmesi modellerin giderim verimlerini tahmin etmede uygunluğunu doğrulamaktadır. Tahmini ve gerçek sonuçların 45 derecelik doğru etrafında tesadüfi olarak dağılımından da görülmektedir ki deneysel veriler ve tahmini değerler arasındaki hata miktarı çok düşüktür. EC ve EO prosesleri ile AB172 ve BR46 boyar madde gideriminde geliştirilen modellerin tahmin yeteneği yüksektir. Değerlendirmeler göstermektedir ki geliştirilen modeller uygulanarak en yüksek giderim verimlerinin elde edileceği optimum şartlar belirlenebilir.



Şekil 6.7 : Tahmini ve deneysel değerlerin dağılım grafiği AB172-EC (a), AB172-EO (b), BR46-EC (c), BR46-EO (d).



Şekil 6.8 : Normal olasılık dağılım grafiği AB172-EC (a), AB172-EO (b), BR46-EC (c), BR46-EO (d).

Geliştirilen modeller uygulanarak maksimum boyar madde giderimine ulaşılacak optimize şartlar belirlenmiş ve tahmin edilen giderim verimleri Çizelge 6.5'te verilmiştir. Sonuçlar optimum şartlar altında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile valide edilmiştir.

Çizelge 6.6'dan görülmektedir ki deneysel veriler ile tahmini değerler yüksek uyum içindedir. Gerçek ve tahmini değerler arasındaki yüksek korelasyon, EC ve EO proseslerinin işletme

şartlarını optimizasyonunda Box-Behnken dizayn yönteminin güvenilirliğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 6.5 : Optimum şartlar ve maksimum ulaşılabilecek giderim verimleri.

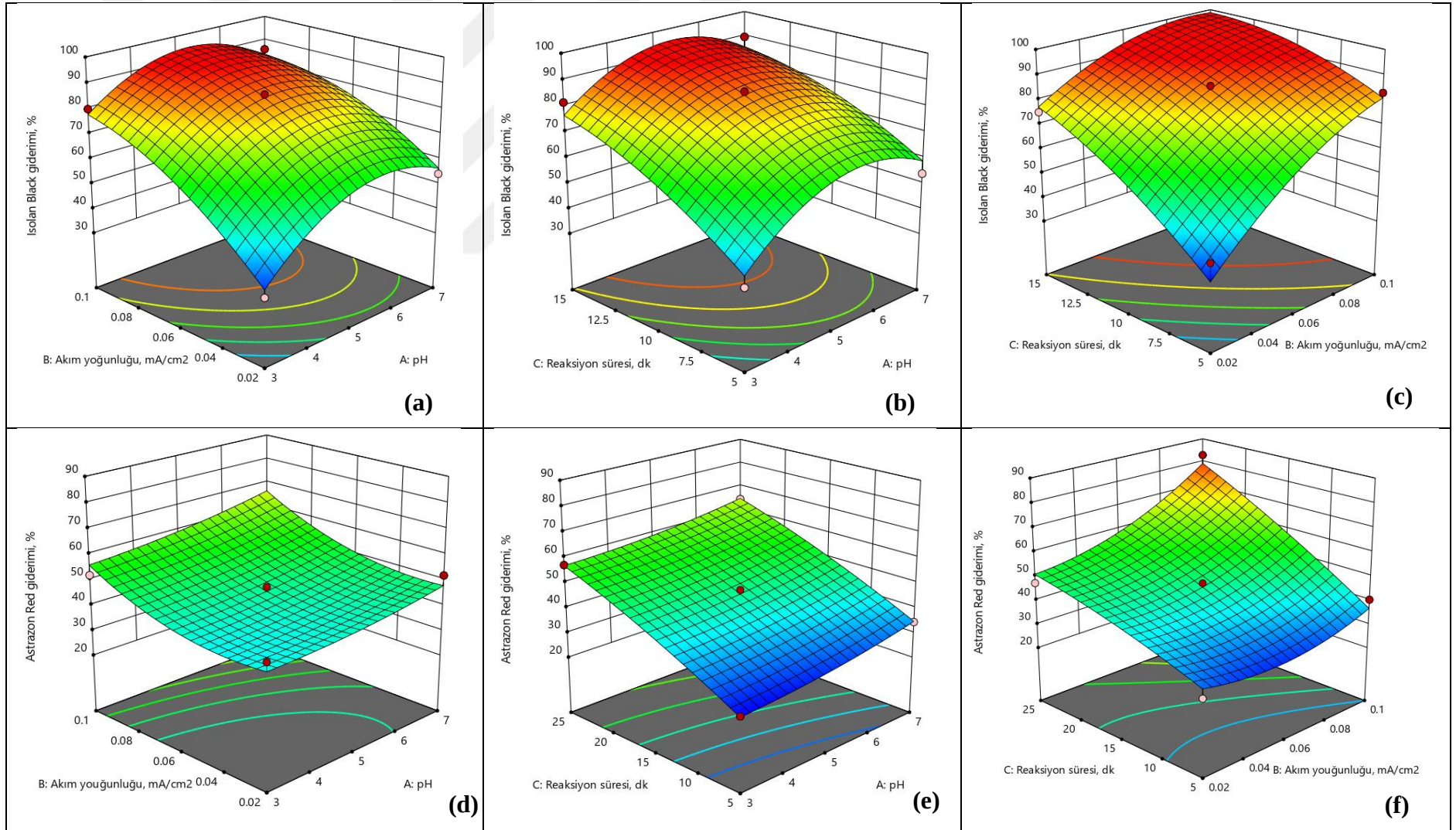
Parametre	EC-AB172	EO- AB172	EC-BR46	EO- BR46
A-Başlangıç pH değeri	5.63	4.24	6.91	4.61
B-Akım yoğunluğu, mA/cm ²	0.07	2.55	0.098	2.89
C-Reaksiyon Süresi, dakika	13.1	150	24.9	72.6
Maksimum giderim verimi, %	94.6	60.3	83.6	96.3

Çizelge 6.6 : Optimum şartlarda doğrulama deneyleri sonuçları.

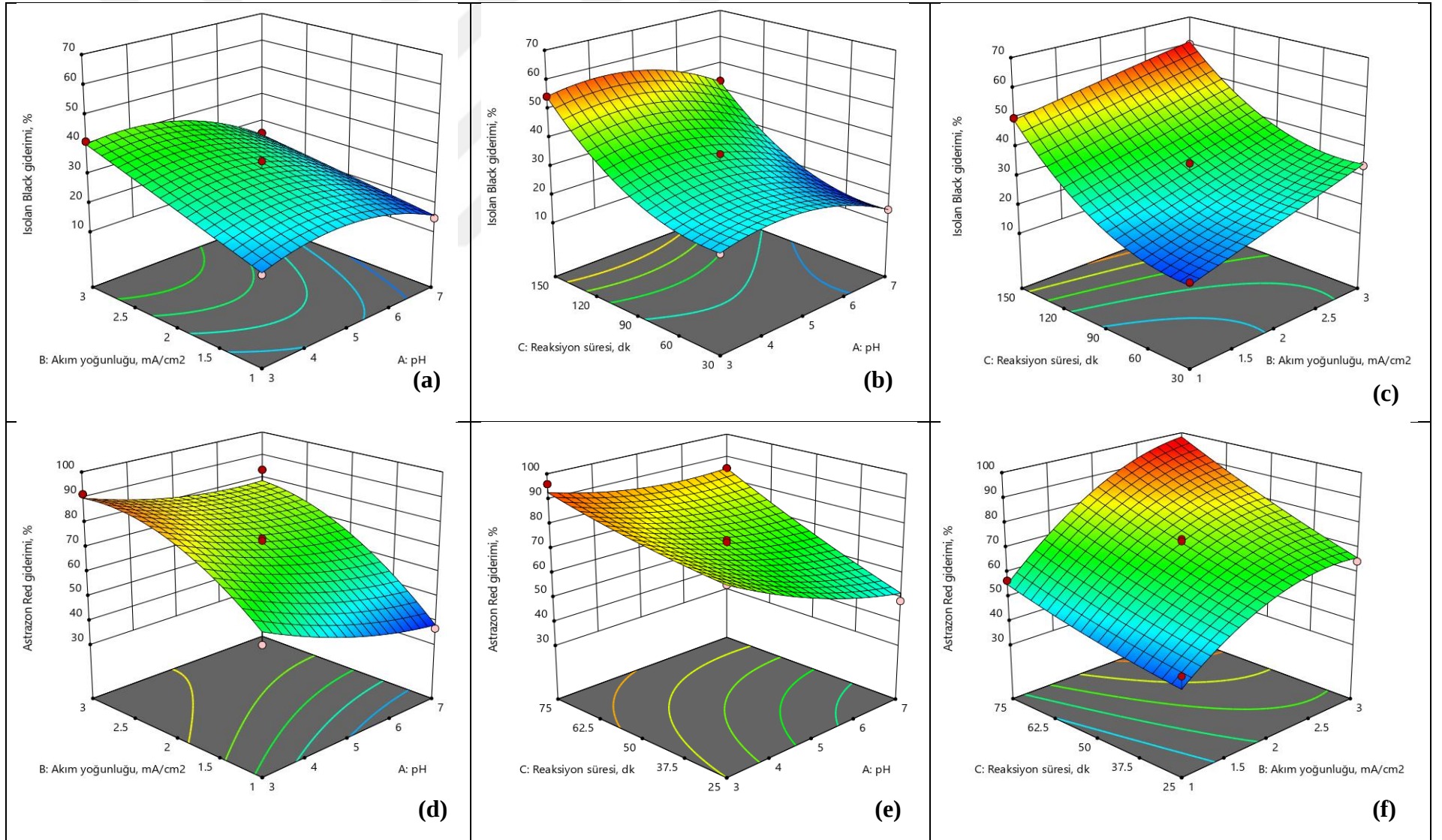
Parametre	EC-AB172	EO- AB172	EC-BR46	EO- BR46
A-Başlangıç pH değeri	5.63	4.24	6.91	4.61
B-Akım yoğunluğu, mA/cm ²	0.07	2.55	0.098	2.89
C-Reaksiyon Süresi, dakika	13.1	150	24.9	72.6
Giderim verimi, %	93,4	55,1	80,0	94,0

6.3 İşletme Parametrelerinin Etkisi

İki faktörün fonksiyonu olarak çizilen üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri, diğer tüm faktörler belli değerlerde sabit tutularak izlenmek istenen iki faktörün cevaplar üzerinde bireysel ve interaktif etkilerini anlamaya yardımcı olmaktadır. 3D cevap yüzey grafikleri çiziminde model eşitlikleri baz alınmaktadır. Regresyon modeli üç bağımsız değişkene sahip olduğundan dolayı bir değişken merkezde sabit tutulur ve diğer iki değişkenin belirlenen değer aralığında izlenerek cevapta meydana gelen değişim belirlenir. Lineer olmayan üç boyutlu cevap yüzeyleri her bir bağımsız değişken ile giderim verimi arasında kayda değer bir etkileşim olduğunun göstergesidir (Yetilmezsoy vd., 2009). Elde edilen sonuçları daha iyi anlamak ve yorumlamak için regresyon modelleri üç boyutlu cevap yüzey grafikleri olarak görselleştirilmiş ve boyar madde giderim verimlerini ifade eden grafikler Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.9 : EC 3-D grafikleri AB172 (a-b-c) – BR46 (d-e-f).



Şekil 6.10 : EO 3-D grafikleri AB172 (a-b-c) – BR46 (d-e-f).

Akım yoğunluğu tüm elektrokimyasal proseslerin reaksiyon hızlarını kontrol etmede en önemli parametredir (Mohadesi & Shokri, 2019). EC prosesini de etkileyen kilit parametrelerden biri akım yoğunluğudur. Uygulanan akım yoğunluğu anodun çözünme derecesi ile doğru orantılıdır. Akım yoğunluğunu doğrudan kontrol altına almak dolaylı olarak koagülant miktarını, flotasyon gaz oluşumunu ve flok oluşumunu kontrol altına almak demektir (Guo vd., 2022). Yüksek akım yoğunluğu altında daha yüksek oranda anodik Al ve Fe çözünmesi gerçekleşerek, Al^{+3} ve Fe^{+3} kasyon sayısı artmakta, daha fazla miktarda hidroksit flokları oluşmakta ve önemli miktarda çökelti oluşumu görülmektedir. Diğer yandan akım yoğunluğu değerleri arttıkça kabarcık oluşum oranı artmakta, kabarcık boyutu düşmekte ve daha fazla miktarda kirletici H_2 flotasyon mekanizması yardımıyla giderilmektedir. Sonuç olarak her iki mekanizma ile organik madde giderim oranı artmaktadır (Ghanbari vd., 2020; Orkun & Kuleyin, 2012; Shokri & Karimi, 2020). EC prosesinde uygulanan akım yoğunluğu sadece koagülant dozunu belirlemekle kalmaz aynı zamanda reaksiyon kinetiği ve enerji tüketimi üzerinde de önemli etkiye sahiptir (Zazouli & Taghavi, 2012). Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde karşılaşılabilecek enerji tüketimi ve dolaylı olarak maliyet mutlaka değerlendirilmelidir. Şekil 6.9'dan görülmektedir ki uygulanan akım değeri arttıkça giderim verimleri de artmaktadır (Soomro et al., 2020) ancak maliyet düşünülerek optimum değer belirlemek büyük önem arz etmektedir (Shokri vd., 2022).

EO prosesi de akım yoğunluğundan kuvvetli bir şekilde etkilenmektedir. Uygulanan akım değerleri arttıkça giderim verimleri de artmaktadır. EO prosesi ile kirletici degradasyonu ana patikası hidroksil radikalleri ile organik bileşikler arasında gerçekleşen reaksiyonlardır. Anot yüzeyinde meydana gelen doğrudan oksidasyona bağlı olarak organiklerin degradasyon veriminin artması yüksek akım yoğunluğu değerlerinde elektron transfer hızı artışı ile açıklanabilir. Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde çözeltiden geçen elektrik miktarı artışına bağlı olarak suyun hidrolizi gerçekleşmekte ve hidroksil iyonu oluşumu artmaktadır (Munoz vd., 2015). Ayrıca yüksek akım değerlerinde iletkenlik sağlamak için çözeltiye ilave edilen klorür içeriği klorine dönüşmekte ve direkt oksidasyona ilave olarak indirekt (dolaylı) oksidasyon katkısı ile organik madde giderim oranları da artmaktadır (Iskurt vd., 2020).

EC prosesinde pH değeri proses verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. pH değişimine bağlı olarak akım yoğunluğu etkisi de değişim göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda EC prosesi için en yüksek giderim verimlerine nötral pH

değerleri civarında ulaşıldığı, kuvvetli asidik ve alkali şartlarda giderim verimlerinin düştüğü raporlanmıştır (Munoz vd., 2015). Çözelti içinde alüminyum ve demir türlerinin dağılımı ve stabilitesi çeşitli pH değerlerinde farklılık göstermektedir. Martínez-Huitle ve E. Brillas (2009) yaptıkları çalışmada pH 5.5–8.5 aralığının, elektrolitik yolla üretilen Fe^{+3} ’ten $Fe(OH)_3$ flokları oluşturularak, kompleks oluşturma veya elektrostatik çekim basamaklarını takip eden koagülasyon mekanizmaları ile hızlı kirletici gideriminde en uygun pH aralığı olduğunu belirtmişlerdir. $pH < 3,0$ değerlerinde Fe^{3+} dominant tür olup $Fe(OH)_3$ flok oluşum oranı çok düşüktür. $pH > 9,0$ değerlerinde ise $Fe(OH)_3$ ’in bir kısmı $Fe(OH)_4^-$ ’e dönüşmekte ve bu nedenle daha düşük miktarda kirletici çözeltiden ayrılmaktadır. Liu vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, Al elektrotların kullanıldığı EC prosesinde pH 4-9 aralığında oluşan türlerin $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_3$ ve $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ olduğu belirtilmiştir. Bu bileşiklerin yüzeyleri yüksek derecede pozitif yüklüdür. Bileşiklerin yüksek oranda pozitif yüklü olması adsorpsiyon, elektrokimyasal nötralizasyon gibi reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. $Al(OH)_3$ katı plakası $pH=7$ civarlarında meydana gelmektedir. $Al(OH)_3$ flokları kolloidal partiküllerin tutulması ve çözünür organik kirleticilerin adsorpsiyonu için çok değerlidir (Shokri, 2019). $pH > 10$ üzerinde $Al(OH)_4^-$ dominant tür olup koagülasyon verimi hızla düşmekte, $pH < 4$ Al^{3+} dominant olup koagülasyon etkisi yoktur. Alüminyum hidroksit amfoterik davranış gösterdiği için düşük pH değerlerinde çökelemez (Shokri & Karimi, 2020). pH değeri EK prosesi esnasında da değişiklik göstermektedir. Giriş pH değeri 4’ün altında ise proses esnasında pH’ın arttığı, giriş pH değeri 8’in üzerinde ise proses esnasında pH’ın düştüğü raporlanmıştır. Başlangıç pH değeri nötral değerlerde (6-8 aralığında) ise proses esnasında çok önemli bir değişim gözlenmemektedir (Kabdaşlı vd., 2013; Varank vd., 2014). Prosesler esnasında başlangıç pH değeri asidik olan setlerde pH bir miktar yükselmiş, nötral değerlerde ise önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Yeterli düzeyde klorür içeriğine sahip olan çözeltilere EO prosesi uygulanması halinde proseste iki ana mekanizma görev almaktadır: Anot yüzeyinde üretilen hidroksil radikallerinin doğrudan oksidasyonu ve elektrokimyasal olarak üretilen aktif klorinin hipokloröz aside dönüştüğü dolaylı oksidasyon olmak üzere pH değerleri her iki mekanizma için de çok önemlidir. Asidik şartlar EO prosesi için daha uygundur çünkü

asidik şartlar hidroksil radikal oksidasyonunu arttırmakla kalmaz aynı zamanda oksijen oluşumu ile meydana gelen yan reaksiyonları engeller.

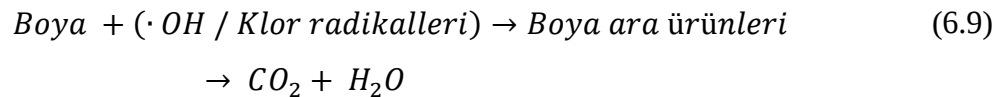
Klorür iyonu konsantrasyonu elektrooksidasyon verimini kontrol eden bir diğer parametredir. Eğer atıksuda klorür konsantrasyonu düşükse mevcut klorin konsantrasyonu da düşük olacağı için kirletici giderim verimi daha düşük olur (Deng & Englehardt, 2007). Çözeltide bulunan mevcut klorür elektrokimyasal proses ile anotta klorin/hipoklorit gibi güçlü oksidantlara dönüşmektedir. Çözeltide bulunan klorür iyonunun elektrokimyasal oksidasyonu sonucu gaz formunda klorin, hipokloröz asit veya hipoklorit oluşumu meydana gelmektedir. Bu şekilde meydana gelen oksidantlar ile elde edilen organik madde giderimi indirekt oksidasyon olarak adlandırılmaktadır. EO prosesinde klorinin hangi formda bulunduğu pH ile ilgilidir. pH 6 ile 9 arasında mevcut klorin yüksek oksidasyon performansına sahip hipokloröz asit ve hipoklorit formundadır (Deborde & von Gunten, 2008).

Hem EC hem de EO prosesinde etkili parametrelerden biri reaksiyon süresidir. EC prosesinde reaksiyon süresi arttıkça Al ve Fe elektrotlardan çözünür koagülant miktarı dolayısıyla da kirletici giderim verimleri de artmaktadır. Elektrotlardan yeteri miktarda koagülant çözünerek suya karıştığında, askıda halde bulunan metal hidroksitlerin çift tabakası inceleyecek ve destabilize olacaktır (Chou vd., 2009). Süre arttıkça elektrotlardan ayrılan demir ve alüminyum iyonları ve hidroksil daha fazla hidroksit flokları oluşturacak ve bu floklar daha fazla kirletici partikülü adsorplayacaktır (Drouiche vd., 2009). EC prosesi hızlı bir proses olduğu için optimal reaksiyon süresi 20 ile 30 dakika arasında değişiklik göstermektedir. Bu sürelerin altında yeterli derecede koagülant oluşumu gerçekleşemeyecek, çökelti miktarı düşük olacak, kirleticilerin önemli kısmı çözünür formda kalacak ve giderim verimleri nispeten düşük kalacaktır (Yazici Guvenc vd., 2019). Ancak bu sürelerin fazlası da ek bir avantaj sağlamayacağı gibi enerji ve elektrot tüketim miktarını arttırarak maliyet artışına neden olacaktır. EO prosesi ise EC prosesinin aksine yavaş bir proses olduğu için tam degradasyon için uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Reaksiyon süresinin yetersiz kalması halinde hem doğrudan hem de dolaylı oksidasyon tam olarak gerçekleşemeyeceği için özellikle dirençli organik madde mineralizasyonu tamamlanamayacaktır.

6.4 Arıtılan Atıksuyun Yeniden Kullanımının İncelenmesi

Tekstil atıksuyundaki yüksek boya konsantrasyonları ve tuzluluk nedeniyle, geleneksel teknolojiler ile arıtılmış atık suyun yeniden kullanımı için gereken kalite sağlanamamaktadır. Bu hususta hem tuz geri kazanımı sağlayan hem de istenilen kalitede arıtılmış atıksu sağlayabilen ileri oksidasyon yöntemlerinden elektrokimyasal prosesler ile tekstil atıksuyunun arıtılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemlerden elektrokimyasal prosesler yeniden kullanıma imkân veren kalitede su sağlayabildiği bilinmektedir (Pinto vd., 2022).

Elektrokimyasal yöntemlerde boyanın bozunması doğrudan ve dolaylı oksidasyon aracılığıyla gerçekleşmektedir. Doğrudan oksidasyon anot yüzeyinde gerçekleşirken, dolaylı oksidasyon anotta oluşan radikal türlerinin etkisi ile gerçekleşir (Riera-Torres & Gutiérrez, 2010). Dolaylı oksidasyon genellikle doğrudan oksidasyondan daha etkilidir (Panizza vd., 2000). Dolaylı oksidasyonda rol alan ana radikal türler; hidroksil, hipoklorit, klor, klordioksit gibi klor türleri ve hidrojen peroksittir. Oksidasyon potansiyeli en yüksek radikal hidroksil olmasına rağmen, klor radikalleri elektrokimyasal arıtmanın verimli gerçekleşmesi için var olması gerektiğinden elektrokimyasal arıtmada çok önemli bir rol oynar (López-Grimau & Gutiérrez, 2006; Riera-Torres & Gutiérrez, 2010). Boyanın elektrokimyasal yöntemlerde önerilen bozunma mekanizması Denklem 6.9'da verilmiştir (Riera-Torres vd., 2011).



Burada, $\cdot\text{OH}$ en yüksek oksidasyon potansiyeline sahip radikal olarak boyanın bozunma reaksiyonunun ana radikali olup, elektrokimyasal arıtmanın verimli gerçekleşmesi için boyanın bozunma mekanizması esas olarak hidroksil radikallerinin ve klor radikallerinin etkisinden kaynaklanmaktadır (López-Grimau & Gutiérrez, 2006; Riera-Torres & Gutiérrez, 2010). Bu kapsamda elektrolit olarak NaCl seçilmesi ile ortamda klor radikallerinin mevcudiyeti sağlanmıştır. Elektrolit türünün seçiminden önce ise önemli bir husus ise elektrokimyasal reaktörde elektrolitin varlığı olup, elektrolit desteği olmadığında elektrotlar arasındaki güçlü omik voltaj düşüşünün üstesinden gelmek için arıtma daha fazla enerji gerektirecektir (Aitbara vd., 2014). Bu bilgiler ışığında hem enerji sarfıyatı hem de arıtma verimi gözetilerek elektrolit seçimi yapılmıştır.

Bouchareb vd (2021) tarafından yapılan çalışmaya göre EO prosesi tekstil atıksuyundan KOİ ve boya konsantrasyonu gideriminde etkili olup, bu yöntem ile deney şartlarına (pH, akım, reaksiyon süresi, elektrolit türü ve konsantrasyonu vs) bağlı olarak renk ve KOİ istenen seviyede giderilebilir (Bouchareb vd., 2021). Boyama atıksuyunun arıtılmasının yanı sıra yeniden kullanılabilmesi için bazı kriterlerin sağlanması gerekmektedir. Boyarmadde üreticileri, boyar maddelerin hazırlanmasında kullanılan proses suyu için bazı kriterler yayınlamaktadır (Çizelge 6.7).

Çizelge 6.7 : Boyama çözeltisinin hazırlanmasında kullanılması önerilen su kalite standartları (Vajnhandl & Valh, 2014).

Parametre	Değer
KOİ (mg/L)	0-160
BOD5 (mg/L)	0-20
Alkalinite (mg/L)	50-200
Sertlik (mg/L)	0-100
AKM (mg/L)	0-50
İletkenlik (µS/cm)	800-2200
pH	6,5-8,0

Gerçek vaka çalışmalarından elde edilen, geri dönüştürülmüş su için önerilen su kalitesi standartları, prosese özel olabilmekte ve önerilen değerlerden önemli ölçüde farklı olabilmektedir. Mevcut literatür verileri ve raporlanan çalışmalarda sunulan tavsiyeler, boyama proseslerinde suyun yeniden kullanımı için kriterlerin ve önerilen değerlerin tanımlanmasında bir temel oluşturmaktadır (Çizelge 6.8) (Vajnhandl & Valh, 2014).

Çizelge 6.8 : Boyama prosesinde yeniden kullanım için tavsiye edilen arıtılmış su için bazı kriterler (Vajnhandl & Valh, 2014).

Parametre	Değer
pH	6,5-8,0
İletkenlik (mS/cm)	1,5
Katı madde (mg/l)	10
Bulanıklık (NTU)	1,0
KOİ (mg/l)	60
Absorbans	<0,010

Tez çalışması kapsamında elektrokimyasal yöntemler ile arıtılan sentetik boyama atıksularının yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla sentetik boyama atıksuyundan boyar madde gideriminde proses optimizasyonu yapılmış olup, boyar madde giderimi UV-vis spektrofotometre ile ölçülerek analiz edilmiştir. Model tarafından tahmin edilen optimum çalışma şartlarında elde edilebilecek maksimum giderim verimleri AB172 boyar maddesinin EC ve EO prosesleri ile giderimi için sırasıyla %94,6 ve %60,3 iken; BR46 boyar maddesinin EC ve EO prosesleri ile giderimi için sırasıyla %83,6 ve %96,3'tür. Gerçekleştirilen doğrulama deneyleri sonucunda elde edilen giderim verimleri ise Çizelge 6.9'de verilmiştir. Model sonuçları ile gerçekleştirilen doğrulama deney sonuçlarına ait deneysel hata oranları sırasıyla %1, %9, %4 ve %2 olup, model tahmin yeteneği yüksektir.

Çizelge 6.9 : Doğrulama deneylerine ait giriş ve çıkış numuneleri.

	EC-AB172	EO- AB172	EC-BR46	EO- BR46
Giriş				
Çıkış				
Giderim Verimi (%)	93,4	55,1	80,0	94,0

Proses optimizasyonu sonucunda optimum şartlarda gerçekleştirilen deney setlerine ait çıkış pH değerleri EC ve EO prosesleri için AB172 boyar maddesine ait deneylerde sırasıyla 7,62 ve 7,86 iken; BR46 boyar maddesine ait deneylerde ise sırasıyla 6,64 ve 7,95 olarak ölçülmüştür. Arıtılan sentetik boya atıksularının pH değerleri 6,5 ila 8 arasında değişmekte iken bu değerler suyun yeniden kullanımı için uygundur (Çizelge 6.7 ve Çizelge 6.8).

EO prosesi arıtılan suyun proste yeniden kullanımına imkân vermesine ek olarak, yeni boyama banyolarında tuz ilavesi ihtiyacını ortadan kaldırarak tuzların tamamen geri kazanılmasını sağladığı bilinmektedir. Ayrıca, BDD anodun kullanıldığı EO prosesinde arıtılan boyama atıksuları, boyama işlemini gerçekleştirmek için gereken boya miktarını azalttığı raporlanmıştır (Pinto vd., 2022).

Optimum şartlarda yürütülen deney setlerinde renk giderim verimi AB172 için EC prosesi ile %93,4 olarak elde edilirken, BR46 için EO prosesi ile %94,0 renk giderimi gerçekleşmiştir. EC prosesinde %93,4 giderim verimine yaklaşık 13 dakikada ulaşılmış olup, EO prosesinde %94,0 renk giderim verimine yaklaşık 73 dakikada ulaşılmıştır. Ayrıca EC prosesi ile asit boyar madde gideriminin daha düşük enerji sarfiyatına sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen verilere göre elektrokimyasal yöntemler ile farklı sınıflara ait boyar madde giderimlerinin yüksek giderim verimine sahip olabildiği görülürken, farklı proseslerde ve anot materyallerinde benzer renk giderim verimleri elde edilmiştir.

Arıtılmış atıksuların yeniden kullanımında çıkış parametrelerinin yanı sıra enerji sarfiyatı da oldukça önemlidir. Tez kapsamında optimum şartlarda gerçekleştirilen deneylerde AB172 için EC prosesi ile, BR46 için EO prosesi ile yaklaşık %94 gibi yüksek bir renk giderim verimi elde edilirken, EO prosesinin enerji sarfiyatının, EC prosesine kıyasla, 54 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal yöntemler ile deney şartlarına (pH, akım, reaksiyon süresi, elektrolit türü ve konsantrasyonu vs) bağlı olarak renk parametresinin neredeyse tamamen giderilebildiği sonucuna ulaşılrken, geliştirilen modeller uygulanarak en yüksek giderim verimlerinin elde edilebileceği optimum şartların da belirlenebileceği görülmüştür.

6.5 Öneriler

Tekstil endüstrisi kimyasal ve boyar madde içeriği, düşük biyobozunurluk ve yüksek tuzluluk ile karakterize edilen atıksuyu sebebiyle çevresel endişelere sebep olmakta iken (Vajnhandl & Valh, 2014) son yıllarda yüksek proses suyu tüketimi sebebiyle dikkat çekmektedir. İklim değişikliğinin olumsuz etkilerine ek olarak kullanılabilir tatlı su kaynaklarının sınırlı olması bu endişelere hak verir niteliktedir.

Yüksek miktarda proses suyu kullanımının yanı sıra, tekstil ürünlerinin üretildiği tesisler ağırlıklı olarak Marmara Bölgesi'nde bulunması sebebiyle bölgedeki su stresi

seviyesini arttıran önemli bir etken olarak karşımıza çıkmakta ve bu durum sektörde etkili proses suyu yönetimini zorunlu kılmaktadır (Çapar & Yetiş, 2018).



Örneğin Bursa'nın Kestel ilçesinde 2,5 km² gibi oldukça sınırlı bir alanda boyama ve baskı proseslerinin gerçekleştirildiği onlarca tekstil firması aktif olarak faaliyet göstermekte olup, bu durum bölgesel su stresine sebep olmaktadır.

Tez kapsamında model tarafından optimum şartlar ve bu şartlarda maksimum giderim verimleri tahmin edilmiş olup, gerçekleştirilen doğruma deneyleri sonucunda modelin

yüksek tahmin yeteneği ortaya konmuştur. Asit ve bazik boyar maddelerinin sentetik çözeltileri üzerinde çalışmalara ek olarak dispers, vat vb diğer boyar maddeler için de proses optimizasyonu yapılarak tahmin yeteneği yüksek modeller geliştirilebilir.



KAYNAKLAR

- Abid, M. F., Zablouk, M. A., & Abid-Alameer, A. M.** (2012). Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 9(17), 1-9. <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-17/TABLES/6>
- Abu-Saied, M. A., Abdel-Halim, E. S., Fouda, M. M., & Al-Deyab, S. S.** (2013). Preparation and characterization of iminated polyacrylonitrile for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 5121-5135.
- Ahmadi, M., Ramezani Motlagh, H., Jaafarzadeh, N., Mostoufi, A., Saeedi, R., Barzegar, G., & Jorfi, S.** (2017). Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite. *Journal of Environmental Management*, 186, 55-63. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.09.088>
- Aitbara, A., Cherifi, M., Hazourli, S., & Leclerc, J. P.** (2014). Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminum electrodes. *New Pub: Balaban*, 57(8), 3395-3404. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.989411>
- Aleboyeh, A., Daneshvar, N., & Kasiri, M. B.** (2008). Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(5), 827-832. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2007.01.033>
- Ali, H.** (2010). Biodegradation of synthetic dyes - A review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 213(1-4), 251-273. <https://doi.org/10.1007/S11270-010-0382-4/FIGURES/3>
- Allen, S. J., & Koumanova, B.** (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3), 175-192.
- Aouni, A., Fersi, C., ben Sik Ali, M., & Dhahbi, M.** (2009). Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 868-874. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.02.112>
- Arslan-Alaton, I., Tureli, G., & Olmez-Hanci, T.** (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202(2-3), 142-153. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2008.11.019>

- Aygün, A.** (2012). *Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon*. Selçuk Üniversitesi.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R.** (1996). Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217-227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7)
- Barrera-Díaz, C., Ureña-Nuñez, F., Campos, E., Palomar-Pardavé, M., & Romero-Romo, M.** (2003). A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, 67(5), 657-663. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00497-8](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00497-8)
- Benkhaya, S., Cherkaoui, O., Assouag, M., Mrabet, S., Rafik, M., & Harfi, A. el.** (2016). Synthesis of a New Asymmetric Composite Membrane with Bi-Component Collodion: Application in the Ultra filtration of Baths of Reagent Dyes of Fabric Rinsing/Padding. *J. Mater. Environ. Sci*, 7(12), 4556-4569.
- Benkhaya, S., Harfi, S. el, & Harfi, A. el.** (2017). Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Çinde / Appl. J. Envir. Eng. Sci* (C. 3).
- Benkhaya, S., M' rabet, S., & el Harfi, A.** (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Çinde Inorganic Chemistry Communications* (C. 115). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- Berkani, M., Kadmi, Y., Bouchareb, M. K., Bouhelassa, M., & Bouzaza, A.** (2020). Combination of a Box-Behnken design technique with response surface methodology for optimization of the photocatalytic mineralization of C.I. Basic Red 46 dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8338-8346. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.013>
- Bhatia, D., Sharma, N. R., Singh, J., & Kanwar, R. S.** (2017). Critical Reviews in Environmental Science and Technology Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *CRITICAL REVIEWS IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 47(19), 1836-1876. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263>
- Biglarijoo, N., Mirbagheri, S. A., Ehteshami, M., & Ghaznavi, S. M.** (2016). Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 150-160. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.08.019>
- Bouchareb, R., Bilici, Z., & Dizge, | Nadir.** (2021). *Water recovery from yarn fabric dyeing wastewater using electrochemical oxidation and membrane processes*. <https://doi.org/10.1002/wer.1681>
- Bousher, A., Shen, X., & Edyvean, R. G. J.** (1997). Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Research*, 31(8), 2084-2092. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00037-7)

- Boye, B., Dieng, M. M., & Brillas, E.** (2003). Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557, 135-146. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00366-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00366-8)
- Buscio, V., López-Grimau, V., Álvarez, M. D., & Gutiérrez-Bouzán, C.** (2019). Reducing the environmental impact of textile industry by reusing residual salts and water: ECUVal system. *Chemical Engineering Journal*, 373, 161-170. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.04.146>
- Can, O. T.** (2014). COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes. *New Pub: Balaban*, 52(1-3), 65-73. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.781545>
- Çapar, G., & Yetiş, Ü.** (2018). *Sanayide Su Verimliliğinin Ülkemizdeki Durumu*.
- Çelebi, M., Kaya, M. A., Altıkatoğlu, M., & Yıldırım, H.** (2017). Removal of Cationic Dye from Textile Industry Wastewater with Using Enzyme, Fungus and Polymer. www.tojsat.net
- Çelebi, M., & Özdoğan, R.** (2018). Basic Blue 41, Basic Red 46 ve Basic Yellow 28 Boyar Maddelerinin Çözültiden Anyonik Polimer Membran ile Giderilmesi. *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*. <https://doi.org/10.21541/apjes.290368>
- Chen, H., Yu, X., Wang, X., He, Y., Zhang, C., Xue, G., Liu, Z., Lao, H., Song, H., Chen, W., Qian, Y., Zhang, A., & Li, X.** (2021). Dyeing and finishing wastewater treatment in China: State of the art and perspective. *Journal of Cleaner Production*, 326. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129353>
- Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L.** (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19(1-2), 65-76. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00072-6)
- Chequer, F. M. D., Junqueira, D., & Oliveir, D. P. de.** (2011). Azo Dyes and Their Metabolites: Does the Discharge of the Azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risks? *Advances in Treating Textile Effluent*. https://www.academia.edu/15577418/Azo_Dyes_and_Their_Metabolites_Does_the_Discharge_of_the_Azo_Dye_into_Water_Bodies_Represent_Human_and_Ecological_Risks
- Chequer, F. M. D., Oliveira, G. A. R. de., Ferraz, E. R. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V. B., & Oliveira, D. P. de.** (2013). *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*. InTech.
- Chou, W. L., Wang, C. T., & Huang, K. Y.** (2009). Effect of operating parameters on indium (III) ion removal by iron electrocoagulation and evaluation of specific energy consumption. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 467-474. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.01.008>
- Christie, R. M.** (2015). *Colour chemistry* (2nd bs).

- Ciardelli, G., & Ranieri, N.** (2001). The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research*, 35(2), 567-572. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00286-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00286-4)
- Cooper, P.** (1995). *Colour in dyehouse effluent*. Society of Dyers and Colourists.
- Crini, G.** (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061-1085. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.05.001>
- da Silva, L. F., Barbosa, A. D., de Paula, H. M., Romualdo, L. L., & Andrade, L. S.** (2016). Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water. *Water Research*, 101, 467-475. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2016.05.006>
- Dąbrowski, A.** (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., & Djafarzadeh, N.** (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 116-122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.033>
- Dassanayake, K. B., Jayasinghe, G. Y., Surapaneni, A., & Hetherington, C.** (2015). A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. *Waste Management*, 38(1), 321-335. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.11.025>
- Davarnejad, R., Mohammadi, M., & Ismail, A. F.** (2014a). Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. *Journal of Water Process Engineering*, 3(C), 18-25. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2014.08.002>
- Davarnejad, R., Mohammadi, M., & Ismail, A. F.** (2014b). Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison. *Journal of Water Process Engineering*, 3(C), 18-25. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2014.08.002>
- de Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M.** (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40. <https://doi.org/10.1016/J.SUSMAT.2016.06.002>
- Deborde, M., & von Gunten, U.** (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, 42(1-2), 13-51. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.07.025>
- Deliktaş, E.** (2011). *Kağıt endüstrisi atıksularının elektro-fenton prosesi ile arıtılması*. Selçuk Üniversitesi.
- Demirbas, A.** (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1-9. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.12.114>

- Deng, Y., & Englehardt, J. D.** (2007). Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 27(3), 380-388. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2006.02.004>
- Deng, Y., Zhu, X., Chen, N., Feng, C., Wang, H., Kuang, P., & Hu, W.** (2020). Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme. *Science of The Total Environment*, 745, 140768. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140768>
- Dinç, Ö., Ersoy, Z. G., Öztürk, H., & Barışçi, S.** (2019). Determination of Operating Conditions for Hydrogen Peroxide and Hydroxyl Radical Production in Electro-peroxone Process. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 15(3), 235-239. <https://doi.org/10.18466/CBAYARFBE.395273>
- Ding, G. K. C., & Ghosh, S.** (2017). Sustainable Water Management-A Strategy for Maintaining Future Water Resources. *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, 91-103. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10171-X>
- Drouiche, N., Aoudj, S., Hecini, M., Ghaffour, N., Lounici, H., & Mameri, N.** (2009). Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 65-69. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.03.073>
- Fersi, C., & Dhahbi, M.** (2008). Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. *Desalination*, 222(1-3), 263-271. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2007.01.171>
- Fil, B. A., Boncukcuoglu, R., Yilmaz, A. E., & Bayar, S.** (2014). Electro-Oxidation of Pistachio Processing Industry Wastewater Using Graphite Anode. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42(9), 1232-1238. <https://doi.org/10.1002/CLEN.201300560>
- Fockedey, E., & van Lierde, A.** (2002). Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Water Research*, 36(16), 4169-4175. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00103-3)
- Galli, A., Wiedmann, T., Ercin, E., Knoblauch, D., Ewing, B., & Giljum, S.** (2011). *Integrating Ecological, Carbon and Water Footprint: Defining the “Footprint Family” and its Application in Tracking Human Pressure on the Planet* Integrating Ecological, Carbon and Water Footprint: Defining the-Footprint Family and its Application in Tracking Human Pressure on the Planet.
- García-García, A., Martínez-Miranda, V., Martínez-Cienfuegos, I. G., Almazán-Sánchez, P. T., Castañeda-Juárez, M., & Linares-Hernández, I.** (2015). Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. *Fuel*, 149, 46-54. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.09.080>
- Ghaly, A. E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V. v, & Ghaly, A.** (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile

- Effluents: A Critical Review. *J Chem Eng Process Technol*, 5(1), 182. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Ghanbari, F., Wu, J., Khatebasreh, M., Ding, D., & Lin, K. Y. A.** (2020). Efficient treatment for landfill leachate through sequential electrocoagulation, electrooxidation and PMS/UV/CuFe₂O₄ process. *Separation and Purification Technology*, 242, 116828. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.116828>
- Gholami, M., Souraki, A., & Pendashteh, A.** (2021). Electro-activated persulfate oxidation (EC/PS) for the treatment of real oilfield produced water: Optimization, developed numerical kinetic model, and comparison with thermal/EC/PS and EC systems. *Process Safety and Environmental Protection*, 153, 384-402. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.07.011>
- Gözmen, B., Turabik, M., & Hesenov, A.** (2009). Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1487-1495. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.075>
- Grimm, J., Bessarabov, D., & Sanderson, R.** (1998). Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115(3), 285-294. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00047-2)
- Guo, B. F., Wang, P. H., Cao, C. F., Qu, Z. H., Lv, L. Y., Zhang, G. D., Gong, L. X., Song, P., Gao, J. F., Mai, Y. W., & Tang, L. C.** (2022). Restricted assembly of ultralow loading of graphene oxide for lightweight, mechanically flexible and flame retardant polydimethylsiloxane foam composites. *Composites Part B: Engineering*, 247, 110290. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2022.110290>
- Hamidi, D., Besharati Fard, M., Yetilmezsoy, K., Alavi, J., & Zarei, H.** (2021). Application of Orchis mascula tuber starch as a natural coagulant for oily-saline wastewater treatment: Modeling and optimization by multivariate adaptive regression splines method and response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104745. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104745>
- Han, N., Zhang, J., Hoang, M., Gray, S., & Xie, Z.** (2021). A review of process and wastewater reuse in the recycled paper industry. *Environmental Technology and Innovation*, 24. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2021.101860>
- Irina, V.** (2009). *Electrochemical Oxidation of Azo Dyes: Physico-Chemical Characterization of Treated Solutions*.
- Iskurt, C., Keyikoglu, R., Kobya, M., & Khataee, A.** (2020). Treatment of coking wastewater by aeration assisted electrochemical oxidation process at controlled and uncontrolled initial pH conditions. *Separation and Purification Technology*, 248, 117043. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117043>
- Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T., & Tünay, O.** (2013). Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. <https://doi.org/10.1080/21622515.2012.715390>, 1(1), 2-45. <https://doi.org/10.1080/21622515.2012.715390>

- Keyikoğlu, R.** (2018). *Boyar Maddelerin Molekül Ağırlığının Elektrooksidasyon ve Elektrokoagülasyon Proseslerinde Renk Giderme Verimine Etkisi.*
- Khandare, R. v., & Govindwar, S. P.** (2015). Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. *Biotechnology Advances*, 33(8), 1697-1714. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2015.09.003>
- Khattab, T. A., Abdelrahman, M. S., & Rehan, M.** (2020). Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 3803-3818. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07137-z>
- Khodadoust, S., & Ghaedi, M.** (2014). Application of response surface methodology for determination of methyl red in water samples by spectrophotometry method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 87-92. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2014.04.119>
- Kim, S. H., Kim, T. W., Cho, D. L., Lee, D. H., Kim, J. C., & Moon, H.** (2002). Application of characterization procedure in water and wastewater treatment by Adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2002 19:5, 19(5), 895-902. <https://doi.org/10.1007/BF02706986>
- Krishnamurti, R., Biswas, T., & Wang, T. H.** (2012). Modeling water use for sustainable urban design. *Communications in Computer and Information Science*, 242 CCIS, 138-155. https://doi.org/10.1007/978-3-642-29758-8_8/COVER
- Kul, S., Boncukcuoğlu, R., Yilmaz, A. E., & Fil, B. A.** (2015). Treatment of Olive Mill Wastewater with Electro-Oxidation Method. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(8), G41-G47. <https://doi.org/10.1149/2.0451508JES/XML>
- Latha, A., Oviya, T., & Sandhiya, K.** (2018). Treatment Technologies of Textile Dyeing Effluent A Review Treatment Technologies of Textile Dyeing Effluent-A Review. *Article in International Journal of Engineering and Technical Research*. <https://doi.org/10.17577/IJERTCON012>
- Lewinsky, A. A.** (2007). *Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis.* Nova Publishers.
- Lin, J., Ye, W., Baltaru, M. C., Tang, Y. P., Bernstein, N. J., Gao, P., Balta, S., Vlad, M., Volodin, A., Sotto, A., Luis, P., Zydney, A. L., & van der Bruggen, B.** (2016). Tight ultrafiltration membranes for enhanced separation of dyes and Na₂SO₄ during textile wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 514, 217-228. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2016.04.057>
- Lin, S. H., & Chen, M. L.** (1997). Treatment of textile wastewater by-chemical methods for reuse. *Water Research*, 31(4), 868-876. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00318-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00318-1)
- Lin, S. H., & Lo, C. C.** (1997). Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater. *Içinde Wat. Res (C. 31, Issue 8).*
- López-Grimau, V., & Gutiérrez, M. C.** (2006). Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV

- light. *Chemosphere*, 62(1), 106-112.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.03.076>
- Lu, K., Zhang, X.-L., Zhao, Y.-L., & Wu, Z.-L.** (2010). Removal of color from textile dyeing wastewater by foam separation. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 928-932.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.024>
- Madi, K., Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Vial, C., Audonnet, F., & Favier, L.** (2019). *Environmental Engineering and Management* (C. 18, Issue 3).
<http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/>; <http://www.eemj.eu>
- Magnisali, E., Yan, Q., & Vayenas, D. v.** (2022). Electrocoagulation as a revived wastewater treatment method-practical approaches: a review. İçinde *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (C. 97, Issue 1, ss. 9-25). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/jctb.6880>
- Mahmoudi, N., Farhadian, M., Solaimany Nazar, A. R., Eskandari, P., & Esfahani, K. N.** (2022). Investigation and optimization of the performance of sono-photo-electro-Fenton process for removal of Acid Black 172 and Disperse Blue 56 from polluted water: comparison of the degradation activity with electro-Fenton-based processes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(3), 1671-1682.
<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03296-0>
- Manikandan, S., Subbaiya, R., Saravanan, M., Ponraj, M., Selvam, M., & Pugazhendhi, A.** (2022). A critical review of advanced nanotechnology and hybrid membrane based water recycling, reuse, and wastewater treatment processes. *Chemosphere*, 289.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132867>
- Mekonnen, M., & Hoekstra, A. Y.** (2010). *The Green, Blue and Grey Water Foodprint of Farm Animals and Animal Products*.
<https://digitalcommons.unl.edu/wffddocs/82>
- Mohadesi, M., & Shokri, A.** (2019). Treatment of oil refinery wastewater by photo-Fenton process using Box–Behnken design method: kinetic study and energy consumption. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(11), 7349-7356. <https://doi.org/10.1007/S13762-018-2153-5/FIGURES/6>
- Mohan, N., Balasubramanian, N., & Basha, C. A.** (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 644-651.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.063>
- Mohan, N., Balasubramanian, N., & Subramanian, V.** (2001). *Electrochemical Treatment of Simulated Textile Effluent*.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L.** (2001). Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5)

- Moradihamedani, P.** (2022). *Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review.* 79, 2603-2631. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03603-2>
- Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J.** (2015). Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 249-265. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.04.003>
- Nam, S. N., Cho, H., Han, J., Her, N., & Yoon, J.** (2018). Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box–Behnken design (BBD). *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 10-21. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2017.09.002>
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., & Zilio-Grandi, F.** (1996). Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00816-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00816-5)
- Núñez, J., Yeber, M., Cisternas, N., Thibaut, R., Medina, P., & Carrasco, C.** (2019). Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 705-711. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2019.03.030>
- Ofori, S., Puškáčová, A., Růžicková, I., & Wanner, J.** (2021). Treated wastewater reuse for irrigation: Pros and cons. *Science of the Total Environment*, 760. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.144026>
- Orkun, M. O., & Kuleyin, A.** (2012). Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(1), 59-67. <https://doi.org/10.1002/EP.10522>
- Oturan, N., van Hullebusch, E. D., Zhang, H., Mazeas, L., Budzinski, H., le Menach, K., & Oturan, M. A.** (2015). Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science and Technology*, 49(20), 12187-12196. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.5B02809/SUPPL_FILE/ES5B02809_SI_001.PDF
- Özcan, A.** (2010). *Organik kirletici içeren atık suların elektro-fenton yöntemiyle arıtılması.* Anadolu Üniversitesi.
- Ozturk, D., & Yilmaz, A. E.** (2020). Investigation of electrochemical degradation of Basic Red 13 dye in aqueous solutions based on COD removal: numerical optimization approach. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(5), 3099-3110. <https://doi.org/10.1007/S13762-020-02692-2/TABLES/6>
- Panizza, M., Bocca, C., & Cerisola, G.** (2000). Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Research*, 34(9), 2601-2605. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00145-7)

- Panizza, M., & Cerisola, G.** (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541-6569. https://doi.org/10.1021/CR9001319/ASSET/CR9001319.FP.PNG_V03
- Panizza, M., & Martinez-Huitle, C. A.** (2013a). Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 90(4), 1455-1460. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.09.006>
- Panizza, M., & Martinez-Huitle, C. A.** (2013b). Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 90(4), 1455-1460. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.09.006>
- Pegram, G., Conyngham, S., Aksoy, A., Dıvrak, B. B., & Öztok, D.** (2014). *Türkiye'nin Su Ayak İzi*.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A.** (2007). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>, 36(1), 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pinto, C., Fernandes, A., Lopes, A., Nunes, M. J., Baía, A., Ciriaco, L., & Pacheco, M. J.** (2022). Reuse of Textile Dyeing Wastewater Treated by Electrooxidation. *Water* 2022, Vol. 14, Page 1084, 14(7), 1084. <https://doi.org/10.3390/W14071084>
- PubChem.** (2022a). *C.I. Acid Black* 172. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11979793>
- PubChem.** (2022b). *C.I. Basic Red* 46. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Basic-red-46>
- Rauf, M. A., Meetani, M. A., & Hisaindee, S.** (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *İçinde Desalination* (C. 276, Issues 1-3, ss. 13-27). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.071>
- Riera-Torres, M., & Gutiérrez, M. C.** (2010). Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 114-120. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.10.006>
- Riera-Torres, M., Gutierrez-Bouzan, M. C., Morell, J. V., Lis, M., & Crespi, M.** (2011). Influence of electrochemical pre-treatment in dyeing wastewater reuse for five reactive dyes. <http://dx.doi.org/10.1177/0040517511413316>, 81(18), 1926-1939. <https://doi.org/10.1177/0040517511413316>
- Şahin, Y.** (2006). *Asit Boya Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler ile Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*.

- Salgot, M., & Folch, M.** (2018). Wastewater treatment and water reuse. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 2, 64-74. <https://doi.org/10.1016/J.COESH.2018.03.005>
- Santos, S. C. R., & Boaventura, R. A. R.** (2008). Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, 42(1-2), 137-145. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2008.01.002>
- Şengil, I. A., & Özacar, M.** (2009). The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1369-1376. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.04.100>
- Shokri, A.** (2019). Application of Electrocoagulation Process for the Removal of Acid Orange 5 in Synthetic Wastewater. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 38(2), 113-119. <https://doi.org/10.30492/IJCCE.2019.30593>
- Shokri, A., & Karimi, S.** (2020). Treatment of Aqueous Solution Containing Acid red 14 using an Electro Peroxone Process and a Box-Behnken Experimental Design. *Archives of Hygiene Sciences*, 9(1), 48-57. <https://doi.org/10.29252/ARCHHYGSCI.9.1.48>
- Shokri, A., Soleimani, F., & Sanavi Fard, M.** (2022). The removal of COD in industrial wastewater by electro-persulfate process using central composite design. *Chemical Papers*, 76(11), 7133-7145. <https://doi.org/10.1007/S11696-022-02370-2/TABLES/6>
- Slokar, Y. M., & Majcen Le Marechal, A.** (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(97\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(97)00075-2)
- Somasiri, W., Ruan, W., Xiufen, L., & Jian, C.** (2005). *Biological Decolourization of Simulated Textile Wastewater in UASB Reactor System by Anaerobic Granular Sludge*.
- Taheri, M., Alavi Moghaddam, M. R., & Arami, M.** (2012). Optimization of Acid Black 172 decolorization by electrocoagulation using response surface methodology. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 9(23). <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-23>
- Tan, X., Kyaw, N. N., Teo, W. K., & Li, K.** (2006). Decolorization of dye-containing aqueous solutions by the polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration (PEUF) process using a hollow fiber membrane module. *Separation and Purification Technology*, 52(1), 110-116. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2006.03.028>
- T.C. Kalkınma Bakanlığı.** (2019). *Su Kaynakları Yönetimi ve Güvenliği*.
- T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, & Tübitak MAM.** (2018). *Tekstil Ürünlerinin Bitirilmesi Kaynak Verimliliği Rehberi*.
- The World Bank.** (2019). *Level of water stress*. https://data.worldbank.org/indicator/ER.H2O.FWST.ZS?most_recent_value_desc=true&locations=TR
- Türkiye İstatistik Kurumu.** (2020). *Su ve Atıksu İstatistikleri*. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Su-ve-Atıksu-Istatistikleri->

2020-

37197#:~:text=Belediyeler%20taraf%C4%B1ndan%20su%20kaynaklar%C4%B1ndan%20i%C3%A7me,g%C3%B6l%2C%20g%C3%B6let%20veya%20denizlerden%20sa%C4%9Fland%C4%B1.

Uludağ İhracatçı Birlikleri. (2020). *Türkiye Tekstil Sektörü ve Bursa*.

Vajnhandl, S., & Valh, J. V. (2014). The status of water reuse in European textile sector. *Journal of Environmental Management*, 141, 29-35. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.03.014>

Varank, G., Erkan, H., Yazısı, S., Demir, A., & Engin, G. (2014). *Electrocoagulation of Tannery Wastewater Using Monopolar Electrodes: Process Optimization by Response Surface Methodology* (C. 8, Issue 1, ss. 165-180). INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RESEARCH (IJER). <https://sid.ir/paper/300949/en>

Water Footprint Calculator. (2017). <https://www.watercalculator.org/water-footprints-101/what-is-a-water-footprint/?cid=1336>

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *İçinde Advances in Colloid and Interface Science* (C. 209, ss. 172-184). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019a). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3), 1193-1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>

Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019b). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3), 1193-1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>

Yazici Guvenc, S., Dincer, K., & Varank, G. (2019). Performance of electrocoagulation and electro-Fenton processes for treatment of nanofiltration concentrate of biologically stabilized landfill leachate. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100863. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.100863>

Yetilmezsoy, K., Demirel, S., & Vanderbei, R. J. (2009). Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 551-562. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.06.035>

Yıldırım, Ö. (2017). *Kağıt endüstrisi atıksularının elektro-fenton yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi*. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi.

Zaghibani, N., Hafiane, A., & Dhahbi, M. (2009). Removal of Eriochrome Blue Black R from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1417-1421. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.03.044>

Zarei, M., Khataee, A. R., Ordikhani-Seyedlar, R., & Fathinia, M. (2010). Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for

degradation of an azo dye using supported TiO₂ nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling. *Electrochimica Acta*, 55(24), 7259-7265. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.050>

Zazouli, M. A., & Taghavi, M. (2012). Phenol Removal from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Technology Using Iron Electrodes: Effect of Some Variables. *Journal of Water Resource and Protection*, 2012(11), 980-983. <https://doi.org/10.4236/JWARP.2012.411113>

Zhou, M., & He, J. (2007). Degradation of azo dye by three clean advanced oxidation processes: Wet oxidation, electrochemical oxidation and wet electrochemical oxidation-A comparative study. *Electrochimica Acta*, 53(4), 1902-1910. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.056>

Zinatizadeh, A. A. L., Mohamed, A. R., Abdullah, A. Z., Mashitah, M. D., Hasnain Isa, M., & Najafpour, G. D. (2006). Process modeling and analysis of palm oil mill effluent treatment in an up-flow anaerobic sludge fixed film bioreactor using response surface methodology (RSM). *Water Research*, 40(17), 3193-3208. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.07.005>

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hilal GÜNDOĞDU

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2021, Dumlupınar Üniversitesi, İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı, İş Sağlığı ve Güvenliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2021, Bursa Teknik Üniversitesi, Araştırma Görevlisi
- 2019, Suez Çanakkale, Proje Destek Mühendisi