

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nazieh ALSHEEK MOHAMMED**

**ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE  
TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK VE  
ORGANİK MADDE GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ADANA-2017**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE TEKSTİL  
ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK VE ORGANİK MADDE  
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Nazieh ALSHEEK MOHAMMED**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu Tez 26/05/2017 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....  
Yrd.Doç.Dr.Turan YILMAZ Prof.Dr.Ahmet YÜCEER Prof.Dr.Sabri ULUKANLI  
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK  
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.  
Proje No: FYL-2016-5511**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE TEKSTİL  
ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN RENK VE ORGANİK MADDE  
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Nazieh ALSHEEK MOHAMMED

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ  
Yıl: 2017, Sayfa: 106  
Jüri : Yrd. Doç. Dr. Turan YILMAZ  
: Prof. Dr. Ahmet YÜCEER  
: Prof. Dr. Sabri ULUKANLI

Tekstil atıksuları dünya genelinde canlı sağlığını tehdit eden en önemli çevresel problemlerden biridir. Karmaşıklığı, toksisitesi ve parçalanmaya dirençli bileşikler içermesi tekstil atıksularının artılmasında ciddi problemlere neden olmakta ve bu atıksuları arıtabilecek proses sayısını da kısıtlamaktadır.

Bu çalışmanın amacı, platin elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile gerçek tekstil atıksuyunda renk ve organik madde gideriminin araştırılmasıdır. Akım yoğunluğunun, elektrotlar arası mesafenin, elektrolit konsantrasyonunun ve başlangıç pH değerinin KOİ ve renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Çalışma boyunca atıksuya uygulanan maksimum akım yoğunluğu, elektrot mesafesi, elektrolit konsantrasyonu ve pH değerleri sırasıyla 25 volt, 1cm, 100 mg/L ve 3'tür ve bu işlem parametreleri uygulandığında elde edilen KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla %90,54 ve %99,9 olarak hesaplanmıştır. Tekstil atıksularında organik maddelerin parçalanması için asidik ortamın daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen veriler kinetik modellere uygulanmıştır. Kinetik çalışmaların sonucuna göre tekstil atıksularında renk ve KOİ giderimi birinci derece reaksiyon tepkimesine göre gerçekleşmektedir ( $R^2 > 0,95$ ).

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokimyasal oksidasyon, boyar madde, tekstil atıksuyu, KOİ giderimi, renk giderimi, organik madde giderimi

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# DECOLORIZATION AND ORGANIC MATERIAL REMOVAL FROM TEXTILE WASTEWATER BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION METHOD

Nazieh ALSHEEK MOHAMMED

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Turan YILMAZ  
Year: 2017, Pages: 106  
Jury : Asst. Prof. Dr. Turan YILMAZ  
: Prof. Dr. Ahmet YÜCEER  
: Prof. Dr. Sabri ULUKANLI

The colored textile wastewater is one of the most serious environmental problems that face the existing of safe life on the worldwide. Its complexity, toxicity and existing of resistance materials makes its treatment so hard and minimize the numbers of available treatment methods which can be used to treat it. The aim of this study was to examine the removal of color and organic material in real textile wastewaters with electrochemical oxidation by using of the platinum electrodes. The effectiveness of current density, the distance between electrodes, electrolyte concentration and the initial pH value on COD removing and decolorization had been investigated. The maximum value of current density, the distance between electrodes, the electrolyte concentration and pH value were 25 volt, 1 cm, 100 mg/L and 3, respectively. Depending on these value the maximum removal of COD and color were %90.54 and %99.9 respectively. It was found that the acidic medium is most suitable for degradation of organic material that is found in textile wastewater. The kinetic study had been done on the obtained result. Depending on the kinetic study it was understood that the degradation of organic matter and removal of color followed the first order reaction with good correlation efficiency (>0.95).

**Key Words:** Electrochemical oxidation, Colorant material, Textile wastewater, COD removal, Decolorization, Organic material removal.

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Tekstil endüstrisi en çok su tüketen sektörlerden biridir. Boyama ve terbiye işlemleri yapan bir tekstil fabrikası ürettiği bir ton tekstil materyali için ortalama 100,000-150,000 L su kullanmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin çok çeşitli (yaklaşık 10000) olması, yüzey aktif maddeler ve çeşitli tekstil kimyasallarının kullanımından dolayı yüksek kirlilik konsantrasyonuna sahip renkli atıksular oluşmaktadır Bundan dolayı bu atıksuların yeterli derecede arıtılmadan deşarj edilmeleri alıcı su ortamlarında estetik bakımdan oluşturduğu problemin yanı sıra ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik aktiviteyi azaltmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için en yaygın kullanılan yöntemler biyolojik ve fizikokimyasal yöntemlerdir. Biyolojik yöntemlerden aktif çamur yöntemi yeterli miktarlarda biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi sağlayabilmesine rağmen renk gideriminde çoğunlukla yetersiz kalmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi için adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve membranla ayırma gibi birçok yöntem literatürlerde rapor edilmiştir. Ancak bu metotların kendine has problemleri ve ikincil atık oluşumu gibi dezavantajları vardır .

Elektro kimyasal oksidasyon işlemi, diğer mevcut arıtma yöntemlerine göre farklı türdeki organik maddeleri parçalayabilmesi, düşük enerji ihtiyacı gereksinimi, otomasyona uygun olması, ve düşük maliyeti gibi avantajlara sahip olmasından dolayı son zamanlarda endüstriyel atıksularının arıtımında çok daha ilgi çekici bir yöntem olarak gösterilmektedir

Bu çalışmanın amacı, platin elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile gerçek tekstil atıksuyunda renk ve organik madde gideriminin araştırılmasıdır. Çalışmalar 100 mL hacme sahip cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elektro kimyasal oksidasyon yöntemi için anot ve katot olarak

1x1 cm boyutlarında platin elektrotlar kullanılmıştır. Akım yoğunluğu için 0-30v arasında ayarlanabilen ve çift çıkışlı güç kaynağı (DC) kullanılmıştır.

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile renk ve organik madde gideriminde elektrolit etkisini araştırmak için sodyum klorür (NaCl) elektrolit olarak kullanılmıştır. Renk ölçümleri spektrofotometre ile ölçülmüştür. Elektriksel iletkenliği Thermo Orion 3STAR marka elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Atıksuda pH ayarlanması 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Reaktörde atıksuyun homojen şekilde karıştırılması manyetik karıştırıcı ile uygun karıştırma hızında (20 rpm) sağlanmıştır.

Akım yoğunluğunun, elektrotlar arası mesafenin, elektrolit konsantrasyonunun ve başlangıç pH değerinin KOİ ve renk giderimine etkisi araştırılmıştır. Çalışma boyunca atıksuya uygulanan maksimum akım yoğunluğu, elektrot mesafesi, elektrolit konsantrasyonu ve pH değerleri sırasıyla 25 volt, 1cm, 100 mg/L ve 3'tür ve bu işlem parametreleri uygulandığında elde edilen KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla %90,54 ve %99,9 olarak hesaplanmıştır. Tekstil atıksularında organik maddelerin parçalanması için asidik ortamın daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen veriler kinetik modellere uygulanmıştır. Kinetik çalışmaların sonucuna göre tekstil atıksularında renk ve KOİ giderimi birinci derece reaksiyon tepkimesine göre gerçekteşmektedir ( $R^2 > 0,95$ ).

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden itibaren her zaman enerjisi ile beni motive eden, engin bilgisi ve tecrübesini benimle paylaşarak yol gösteren ve tüm imkanları benden esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd.Doç.Dr.Turan YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki yüksek lisans eğitimim süresince beni engin bilgi ve tecrübesi, hayata bakış açısı ile aydınlatan ve destekleyen Sayın Prof. Dr. Ahmet YÜCEER'e teşekkürlerimi sunarım.

HALEP Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki lisans eğitimim süresince beni engin bilgi ve tecrübesi, hayata bakış açısı ile aydınlatan ve destekleyen Sayın Prof. Dr.Yahya WARDA'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında ve tez yazımı sırasında her zaman yanımda olan çok sevgili arkadaşlarım Sayın Dr. Ömer ZEKİ, Sayın Arş. Gör. Hasan Kıvanç YEŞİLTAŞ ve Sayın Arş. Gör. İsmail Yiğit SEÇKİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim süresince her zaman maddi ve manevi yönden bana destek olan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

Bugüne değin, bana güvenen, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, sevgilerini ve ilgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, elde ettiğim başarılarında büyük paya sahip olan sevgili hanımım Asmaa SUNDAFI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>SAYFA</b>
ÖZ .....	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	X
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Özellikleri.....	3
1.1.1. Boyar Maddeler.....	3
1.1.2. Biyolojik Parçalanmaya Dirençli Organikler .....	5
1.1.3. Toksik Bileşenler.....	5
1.1.4. Yüzey Aktif Maddeler.....	5
1.1.5. AOX (Adsorbe Olabilen Organik Halojenler) .....	6
1.2. Tekstil Atıksularında Renk ve Organik Maddeler Giderim Yöntemleri .....	6
1.2.1. Biyolojik Yöntemler.....	6
1.2.2. Fizikokimyasal ve Kimyasal yöntemler .....	7
1.2.2.1. Adsorpsiyon .....	7
1.2.2.2. Membran Filtrasyonu.....	7
1.2.2.3. İyon Değişimi.....	8
1.2.2.4. Koagülasyon-Flokülasyon .....	8
1.2.3. Kimyasal yöntemler .....	9
1.2.3.1. Kimyasal oksidasyon .....	9
1.2.3.2. Elektrokimyasal Oksidasyon.....	10
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	13
3. MATERYAL VE METOT .....	19
3.1. Materyal.....	19

3.1.1. Atıksu .....	19
3.1.2. Elektrokimyasal oksidasyon Deney düzeneği .....	19
3.2. Analitik Yöntemler .....	20
3.3. Deneysel Çalışma .....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	23
4.1. Bulgular .....	23
4.1.1. Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderimine etkisi .....	23
4.1.2. Elektrot arası mesafenin KOİ ve renk giderimine etkisi .....	25
4.1.3. -Elektrolit Konsantrasyonu Etkisi: .....	26
4.1.4. pH değerinin KOİ ve renk giderimine etkisi .....	28
4.2. Tartışma .....	29
4.2.1. Elektrokimyasal oksidasyon ile KOİ ve renk giderimi .....	29
4.2.2. Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderimine etkisi: .....	31
4.2.3. Elektrotlar arası mesafenin KOİ ve renk giderimine etkisi .....	34
4.2.4. Elektrolit konsantrasyonunun KOİ ve renk giderimine etkisi .....	36
4.2.5. pH değerinin KOİ ve renk giderimine etkisi .....	38
4.3. Elektrokimyasal oksidasyon ile KOİ ve renk giderim hızları .....	41
4.3.1. KOİ giderim hızları .....	43
4.3.2. Renk giderim hızları .....	44
4.3.2.1. Renk giderim hızına akım yoğunluğunun etkisi .....	44
4.3.2.2. Renk giderim hızına elektrotlar arası mesafenin etkisi .....	48
4.3.2.3. Renk giderim hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi .....	51
4.3.2.4. Renk giderim hızına başlangıç pH değerleri etkisi .....	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	55
KAYNAKLAR .....	57
ÖZGEÇMİŞ .....	65
EKLER .....	66

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 4. 1. KOİ giderimine Akım yoğunluğunun etkisi .....	24
Çizelge 4. 2. Renk giderimine Akım yoğunluğu etkisi.....	24
Çizelge 4. 3. KOİ giderimine elektrotlar arası mesafe etkisi .....	25
Çizelge 4. 4. Renk giderimine elektrotlar arası mesafenin etkisi.....	26
Çizelge 4. 5. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar .....	27
Çizelge 4. 6. Renk giderimine elektrolit konsantrasyonu etkisi.....	27
Çizelge 4. 7. pH değerinin KOİ giderimine etkisi .....	28
Çizelge 4. 8. Renk giderimine pH etkisi .....	29
Çizelge 4. 9. Marmagne ve Costa (1996) KOİ ve renk giderim verimleri.....	31



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.1. Doğrudan oksidasyon .....	11
Şekil 1.2. Dolaylı Oksidasyon (Deng ve Englehardt, 2006) .....	12
Şekil 3.1. Elektrokimyasal oksidasyon reaktörü .....	20
Şekil 4.1. Akım yoğunluğunun KOİ giderimine etkisi .....	32
Şekil 4.2. Akım yoğunluğunun renk giderimine etkisi .....	33
Şekil 4.3. Elektrotlar arası mesafenin KOİ giderimine etkisi .....	35
Şekil 4.4. Elektrotlar arası mesafenin renk giderimine etkisi .....	35
Şekil 4.5. Elektrolit konsantrasyonu ile KOİ giderim verimleri değişimi .....	37
Şekil 4.6. Elektrolit konsantrasyonu ile renk giderimi değişimi .....	38
Şekil 4.7. pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi .....	39
Şekil 4.8. pH değerleri ile KOİ giderimi değişimi .....	40
Şekil 4.9. 25v akım yoğunluğu için birinci derece KOİ giderim kinetiği .....	43
Şekil 4.10. pH 3 birinci dereceden KOİ giderim kinetiği .....	44
Şekil 4.11. Akım yoğunluğunun birinci derece renk giderim kinetiğine etkisi .....	46
Şekil 4.12. Akım yoğunluğu ile hız sabiti değerlerinin değişim ilişkisi .....	47
Şekil 4.13. Farklı akım yoğunluklarında ölçülen ile hesaplanan hız sabitlerinin karşılaştırılması .....	47
Şekil 4.14. Elektrotlar arası mesafe birinci derece renk giderim kinetiğine etkisi .....	49
Şekil 4.15. Elektrotlar arası mesafe ile hız sabiti değerlerinin değişim ilişkisi .....	50
Şekil 4.16. Elektrotlar arası mesafelerinde ölçülen ve hesaplanan hız sabitlerinin karşılaştırılması .....	50
Şekil 4.17. Elektrolit konsantrasyonu birinci derece renk giderim kinetiğine etkisi .....	52
Şekil 4.18. Elektrolit konsantrasyonu ile hız sabiti değerlerinin değişim ilişkisi ...	53
Şekil 4.19. Elektrolit konsantrasyonunda ölçülen ve hesaplanan hız sabitlerinin karşılaştırılması .....	53

Şekil 4.20. PH değerleri birinci derece renk giderim kinetiğine etkisi ..... 54



## 1. GİRİŞ

Sürdürülebilirliği ve toplumsal gelişimin sürekliliğini çok ciddi derecede tehdit etmesinden dolayı endüstriyel atıksular küresel çevre kirliliği açısından, önemi günden güne artan bir husus olarak dikkate alınmaktadır (Kaili ve ark., 2017). Küresel ölçekte en yaygın sektörlerden biri olan tekstil endüstrisi aynı zamanda yüksek hacimlerde atıksu deşarjı bakımından da ön sıralardadır. Tekstil endüstrisi atıksuları renkli, yüksek pH, yüksek alkalinite, yüksek sıcaklık değerlerinin yanı sıra deterjanlar, sabunlar ve çeşitli toksik bileşikleri içermesi ile karakterize edilir ( Bao-Yu Gao ve ark.,2007; G.Bhaskar Raju ve ark., 2008; K.V.Radha ve ark., 2009; Akshaya Kumar Vermave ark., 2012; Sureyya Meric ve ark., 2004). Tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde kullanılan boyar maddelerin birçoğu, karmaşık yapısal özelliklerinden dolayı doğal çevrede biyolojik parçalanmaya dirençlidirler (Xu ve ark., 2013; Zou ve ark.,2010). Bu boyar maddelerin bazıları teratojenik ve karsinojenik özelliklerinden dolayı sucul canlılar için olduğu kadar insan sağlığı bakımından da çok ciddi tehlike oluşturmaktadır (Maneerung ve ark., 2016; Palet ve ark., 2015). Bu nedenle sucul ekosistemlerin döngüsü ve çevre kirliliği kontrolü bakımından bu atıksuların deşarj edilmeden önce gereken oranlarda arıtılması gerekmektedir. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için koagülasyon-flokülasyon, fotokimyasal parçalanma, ileri oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon, adsorbsiyon ve membran filtrasyon gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yanı sıra aerobik ve anaerobik şartlar altında çeşitli mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik yöntemlerin verimliliği ve uygulanabilirliği araştırılmaktadır (Yao ve ark., 2015; Gupta ve ark., 2009; Crini ve ark., 2006). Ultra filtrasyon, nano filtrasyon ve ters osmoz gibi filtrasyon teknikleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için yaygın olarak kullanılmaktadır(Fersi ve ark, 2008) . Filtrasyon yöntemi yüksek arıtma verimi, suyun yeniden kullanımı ve pigmentçe zengin atıksuların elde edilmesi gibi avantajlarına karşı yüksek maliyet, sık temizlenme gereksinimi, atıksu tipine göre ön arıtma ihtiyacı ve

konsantre atık sorunu gibi dezavantajlara sahiptir( Akbari ve ark., 2006). Tekstil endüsterisi atıksularından renk ve KOİ giderimi için diğer bir yöntem olan adsorpsiyon, çeşitli adsorban materyaller ile çok yaygın olarak araştırılmaktadır. Adsorban materyallerin bertaraf yöntemlerinin ekonomik olmaması, ön arıtma gereksinimi, bakım, onarım, ve işletme maliyetleri gibi nedenlerden dolayı bu tekniğin, sadece tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için değil aynı zamanda diğer endüstriyel atıksuların arıtılması için de kullanımı sınırlıdır (Akshaya ve ark., 2012). Koagülasyon-flokülasyon bazı tekstil atıksuları için etkili ve çok yaygın bir yöntem olmasına karşın, yüksek koagülant kullanımı, atık çamur oluşumu ve atık çamur bertarafı gibi dezavantajlar içermektedir( Bao ve ark., 2007).

Elektro kimyasal oksidasyon işlemi, diğer mevcut arıtma yöntemlerine göre farklı türdeki organik maddeleri parçalayabilmesi, düşük enerji ihtiyacı gereksinimi, otomasyona uygun olması, ve düşük maliyeti gibi avantajlara sahip olmasından dolayı son zamanlarda endüstriyel atıksularının arıtımında çok daha ilgi çekici bir yöntem olarak gösterilmektedir (Gutierrez ve ark., 1999; Lorimer ve ark., 2001). Bu yöntem temelinde inert özellik gösteren metal elektrotların kullanıldığı ortamlarda organik maddelerin dolaylı veya doğrudan oksitlenmesine dayanır.

Doğrudan (direkt) anodik proseste kirleticiler ilk önce anot yüzeyine adsorbe olması ve anot yüzeyinde elektron transferi şeklinde gerçekleşir. (Chiang ve ark., 1995). Organik kirleticilerin doğrudan oksidasyon hızı, anodun aktif noktalarına organik bileşiklerin difüzyon hızına ve uygulanan akım şiddetinin yardımıyla anodun katalitik aktivitesine bağlıdır.

Dolaylı (indirekt) elektrokimyasal oksidasyon işlemi ise klor, hipoklorit, hidrojen peroksit ve ozon gibi kimyasal ajanlar yardımıyla anodik olarak gerçekleşmektedir (Vlyssides ve ark., 2001).

Elektro kimyasal oksidasyon işlemi evsel atıksu (Vlyssides ve ark., 2001), çöp sızıntı suyu (Chang ve ark., 1995), deri endüstrisi atıksuları (Vlyssides ve ark.,

1997) zeytinyağı atıksuları (Israilides ve ark., 1997) ve tekstil endüstrisi atıksularının (Vlyssides ve ark., 1999) arıtımında başarılı şekilde uygulanmıştır.

Bu çalışmada tekstil endüstrisi atık sularından elektro kimyasal oksidasyon yöntemi ile renk ve organik madde giderimi çalışılmıştır.

### **1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Özellikleri**

Tekstil atıksularının bileşimi uygulanan işletme koşullarına, ıslak ve kuru proses basamaklarında kullanılan farklı organik kökenli bileşiklere, boyar madde ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki kimyasalların çeşitliliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların esas kaynağı haşılama ve ağartma prosesleri sonucunda oluşmaktadır. Üretilen ürüne bağlı olarak kullanılan elyaf türünün ve boyarmaddelerin değişiklik göstermesi, ikincil işlemlere bağlı olarak farklı işletme şartlarının gerekliliği gibi nedenlerden ötürü ile tekstil endüstrisi atıksuların arıtılması için geleneksel arıtma yöntemlerinin arıtma veriminin yetersiz kalmasının başlıca sebepleri arasında yer almaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının kimyasal bileşimi müşterinin taleplerine bağlı olarak aylık, bazen ise günlük olarak değişiklik gösterebilmektedir. Pamuk elyafları ve açık renkli ürünlerin üretimi sırasında yüksek miktarda reaktif ve azo boyar madde tüketildiği literatürde belirtilmektedir (Churchley, 1994).

#### **1.1.1. Boyar Maddeler**

Tekstil atıksularında bulunan boyarmaddeler farklı kimyasal bileşenleri içermektedir (Talarposhti ve ark., 2001). Boyarmaddeler kromofor ve fonksiyonel grupları olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Boyarmaddenin en önemli bileşenlerinden birisi bir ya da daha fazla bağ içeren kromofor gruplarıdır. Bu bağlar değişebilir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadır. Boya üretimi sırasında en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. İndigo ve sülfür içeren gruplar, boyaların önemli grupları arasında yer

almaktadır. Fonksiyonel gruplar, boyanın yün veya pamuk elyaflarına bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tür tekstil ürünlerinin boyanmasında değişik tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır (Sarıoğlu ve ark., 1998). Azo boyalar, dünyada %60-70 gibi bir kullanım oranına sahip olup pamuklu elyafların boyanmasında kullanılmaktadır. Bu boyalar, tipik olarak -N=N- şeklinde karakterize edilmektedir (Demirer ve ark., 2003). İndigo boyalar ise, pamuklu elyafların kullanıldığı tekstil endüstrisinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. İndigo grubunun en önemli tekstil uygulaması, kot kumaşların ve diğer mavi pamuklu giysilerin boyanmasıdır. İndigo boyalar suda çözünmediği için karmaşık bir uygulama prosedürüne sahiptir. Günümüzde bu boyanın kullanımı, boyanın indirgenerek suda çözünebilir (leuco indigo) hale dönüştürülmesi ile yapılmaktadır.

Modern tekstil boyama işlemlerinde, indigo boyaların indirgenmesi sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) gibi güçlü indirgenler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu durum, boyama banyoları çıkış suyu ve yıkama sularında ciddi kirlenme problemlerine sebep olmaktadır. Zira, indirgeyici maddeler sonuçta geri dönüştürülemeyen türlere yükseltgenmekte; sülfat, sülfid, toksik sülfid ve tiosülfat gibi maddeler boyama ünitelerinden gelen atıksuyu kirletmektedir.

Boya maddeler yalnızca estetik problemlere değil, sıcaklığa, biyolojik girişimlere, ışığa, ve oksidasyona direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atıksu arıtımında problem yaratmaktadır (Oztekin ve ark 2003). Boya banyosudaki sıvı içerisinde yaklaşık 1000 mg/l boya konsantrasyonu bulunmaktadır. Reaktif boyaların hidrolizi kolay olduğuna rağmen kumaşa sabit olmayan miktarları oldukça çoktur. Başlangıçtaki boya miktarının %40'ı kumaşa fikse edilemeden kalmakta ve atıksuya geçebilmesi sunulmuştur (Chaudhari ve ark., 2002, Şen ve ark., 2002).

### 1.1.2. Biyolojik Parçalanmaya Dirençli Organikler

Tekstil endüstrisinde kimyasal bileşiklerin kullanılması oluşan atıksuların biyolojik olarak parçalanabilirliğini azaltmaktadır. Örneğin tekstil endüstrisi atıksularında BOİ/KOİ oranı 1992 yılında 0.18 iken 1994 yılında 0.29 değerine yükseldiği rapor edilmiştir (Van den Bosch ve ark., 1995). Tekstil atıksularında biyolojik parçalanmaya dirençli organikler, proseslerde kullanılan değişik kimyasal maddelerden türevlenmiş bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Poliakrilat, fosfonat, ayırma maddesi (EDTA gibi), çözücü maddeler ( lignin ya da naftalen sülfonatlar), sentetik elyafların antistatik maddesi, koruyucu maddeleri ve çok sayıda yardımcı maddeler boyar maddelerin bileşiklerini oluşturmaktadır (Porter ve ark.,1976). Ham yün yıkama banyosundan çıkan atıksular sabit deterjanlar emülsiyonu ( $0.8 \text{ g.dm}^{-3}$  nonilfenol etoksilat), hayvansal yağı ( $15 \text{ g.dm}^{-3}$  lanolin) ve yün teri tuzlarını içermektedir (Vandevivere ve ark.,1998).

### 1.1.3. Toksik Bileşenler

Tekstil atıksularında bulunabilen toksik maddeler aktif çamurdaki heterotrof aktivitesini inhibe edebilmektedir (Vandevivere ve ark.,1998). Tetrakloretilen, trikloretilen, benzen ve etilen diklorür bileşikleri tekstil atıksularında bulunabilen toksik bileşenlerden bazılarıdır.

### 1.1.4. Yüzey Aktif Maddeler

Haşılama, eğirme, dokuma, haşıl sökme, boyama, pişirme ve tekstil endüstrisinde ıslak proseslerde yüzey aktif maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır (Vandevivere ve ark.,1998 ). Yüzey aktif maddeler anyonik ve noniyonik gruplara ayrılabilir. Tekstil atıksularındaki bulunan surfaktanlar; lineer alkil benzen sülfonat, alkil sülfat, alkil eter sülfat, diheksil sulfosüksinat, alkol etoksilatlar, nonilfenol etoksilatlar, oktilfenol karboksilat ve benzeri bileşiklerden oluşmaktadır(González ve ark., 2008).

### 1.1.5. AOX (Adsorbe Olabilen Organik Halojenler)

Pamuklu ve ketenli lifler ağartılmasında genellikle sodyum hipoklorit tercih edilmektedir (Vandevivere ve ark.,1998). Bu aşamada çıkan atıksularda 100 mg.dm<sup>-3</sup> konsantrasyonlarında olarak AOX bulunabilmektedir. AOX'lar içerisinde en yaygın kullanılan bileşik kanserojen etkisi bulunan kloroformdur. AOX'nın kanserojenik etkileri göz önüne alındığında, AOX içeren atıksuların deşarj edilmesinde kısıtlamalar getirilmiştir (Vandevivere ve ark.,1998).

## 1.2. Tekstil Atıksularında Renk ve Organik Maddeler Giderim Yöntemleri

### 1.2.1. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yöntemler aerobik ve anaerobik olarak iki temel sınıf olarak tanımlanabilir. Aerobik biyolojik arıtma yöntemleri aktif çamur prosesi olarak adlandırılır ve kendi içinde klasik, uzun havalandırılmalı ve yarı kesikli gibi bazı modifikasyonlara sahiptir. Tekstil endüstrisi atıksularının içerdiği boyar maddelerin ve tekstil kimyasallarının aerobik biyolojik parçalanmaya dirençli olmasından dolayı konvansiyonel aktif çamur sistemleri özellikle renk giderimi için yeterli olamamaktadır (Willmott ve ark., 1998). Tekstil atıksularında çözünmüş halde bulunan bazik, direkt ve azo grubu bazı boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından parçalanamamasına rağmen bakteri flokları üzerine adsorbe olması sonucu belli bir miktar renk ve organik madde giderimi gerçekleşmektedir (Grau, 1991). Farklı tipte 87 boyar madde ile yapılan aerobik biyolojik parçalanma denemelerine göre bu boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya dirençli olduğu ve renk gideriminin adsorpsiyon mekanizması ile gerçekleştiği belirlenmiştir (Pegga ve Brown, 1986). Anaerobik arıtma yöntemleri ise organik maddelerin oksidasyonu temeline dayanan aerobik parçalanmanın tersine organik maddelerin metan ve karbon dioksite indirgenmesi prensibine dayanmaktadır. Anaerobik arıtma, son yıllara kadar özellikle Türkiye'de tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için pek uygulama alanı bulamamasına rağmen yoğun olarak araştırılan konulardan biridir.

## 1.2.2. Fizikokimyasal ve Kimyasal yöntemler

### 1.2.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziksel ve kimyasal faktörlerin etkisi altında gerçekleşen, bir maddenin bir fazdan uygun bir katı yüzeye taşınması olarak tanımlanan bir kütle transfer işlemidir. Adsorpsiyon işleminde en yaygın kullanılan materyal aktif karbondur. Bunun yanı sıra sentetik polimerler silika esaslı maddeler adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu maddelerin yüksek maliyeti dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı adsorpsiyon işlemi daha çok konvensiyonel arıtma yöntemlerini yeterli olmadığı kirleticilerin giderimi için çok yoğun olarak araştırılan konulardan biri haline gelmiştir (Vindo ve ark., 2007, Quihong ve ark., 2007, Özgür ve ark., 2008). Tekstil endüstrisi atıksularından özellikle renk giderimi için aktif karbonun dışında, doğal killler, ağaç kabukları, uçucu kül, içme suyu arıtmalarından çıkan atık çamurlar ve adsorban özelliğine sahip birçok materyal adsorban olarak denenmiştir (M.Turan ve ark., 2005, Aysha ve ark., 2016, Aseel ve ark., 2014). Bunların birçoğu için yüksek renk ve boyarmadde giderimleri bildirilmektedir. Ancak adsorban olarak kullanıldıktan sonraki bertaraf işlemleri ile ilgili çalışmalar ise neredeyse yok denecek kadar az bulunmaktadır.

### 1.2.2.2. Membran Filtrasyonu

Membran prosesi modern fizikokimyasal bir ayırma yöntemidir. Membran prosesi mikrofiltrasyon (0.1 $\mu$ m), ultrafiltrasyon (0.01 $\mu$ m), nanofiltrasyon (0.001 $\mu$ m) ve tersosmoz (nanporoz) olmak üzere dört gruba ayrılır (Water treatment principles and design). Membran filtrasyonu ile renk ve organik madde gideriminin yanı sıra, boyar maddelerin konsantre edilebilmesi ve konsantre atıksudan boyar maddelerin ve bazı tekstil kimyasallarının geri kazanımının mümkün olması bu yöntemin avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Bu prosesle boya banyoları çıkış sularındaki boyarmaddeler ve diğer yardımcı kimyasallar tek bir

basamakta giderilebilir. Ancak yüksek basınç gereksinimi, geri kazanım yapılmadığı durumlarda konsantre atığın nihai bertarafının zorlukları, membran kirlenmesi ve membranların yüksek maliyeti bu prosesin bellibaşlı dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır (Machenbach., 1998; Robinson ve ark., 2001).

### 1.2.2.3. İyon Değişimi

İyon değiştirme sulu fazda bulunan iyonlaşabilir türlerin reçine olarak adlandırılan sulu fazda çözünmeyen katı fazdaki başka bir iyonla değiştirilmesi olarak tanımlanabilir. İyon değiştiriciler, kaolinit, montmorillonit ve zeolit gibi doğal mineraller veya polimerik reçineler gibi sentetik materyaller olabilir (Water treatment principles and design). Özellikle sentetik reçinelerin anyonik ve katyonik olarak üretilmelerinden dolayı anyonik ve katyonik boyar maddelerin giderimleri yapılabilir. Giderim verimliliği esas olarak boyar maddenin iyonlaşabilme derecesi ve reçinenin iyon değiştirme kapasitesine bağlıdır. İyon değiştirme prosesinin en önemli avantajları iyon tercihindendir dolayı yüksek seçiciliğe bağlı saflık bakımından kaliteli geri kazanım ve özellikle sentetik reçinelerin etkin rejenerasyon özelliğinden dolayı reçinelerin tekrar tekrar kullanılabilmesidir. Büyük ölçekte uygulanması için yüksek yatırım ve işletme maliyeti, partiküler maddeler için ön arıtma gereksinimi, rejenerasyon kimyasallarının miktarı ve konsantre atık bertarafı bu prosesin dezavantajları olarak ortaya çıkmaktadır.

### 1.2.2.4. Koagülasyon-Flokülasyon

Koagülasyon-flokülasyon işlemi kendi ağırlığıyla çökelemeyen partikülleri, koagülant olarak adlandırılan maddeler yardımı ile pıhtılara dönüştürme akabinde mekanik etki ile hızlı çökebilen yumaklara dönüştürdükten sonra çöktürerek ayırma işlemi olarak tanımlanmaktadır (metcalf). Koagülasyon işleminde yaygın olarak alüminyum ve demir gibi metal tuzları kullanılır. Bu işlemde adsorpsiyonla yük nötralizasyonu, elektriksel çift tabakanın sıkıştırılması, çökelek içinde hapsedme(süpürme) ve köprü oluşumu gibi mekanizmalar etkindir.

Koagülasyon-flokülasyon yöntemi uzun yıllardır tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi için düşük maliyetinden dolayı esas veya ön arıtma olarak kullanılmaktadır (Anjaneyulu ve ark., 2005; Golob ve ark., 2005). Bununla birlikte bazı çözünmüş boyar maddeleri içeren atıksularda renk giderimi için yetersiz kalması ve oluşan atık çamurların miktarı ve bertarafı bu işlemin en önemli dezavantajlarıdır (Anjaneyulu ve ark., 2005; Hai ve ark., 2007).

### 1.2.3. Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemler ile tekstil endüstrisinden çıkan atıksularındaki renk ve organik maddeler gidermek için yıllardan beri kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemlerin uygulanmasının kolaylığı ve atıksudaki farklı bileşenlere etki olduğundan dolayı dikkat çekici bir yöntem olmuştur (Socha, 1991). oksidasyon yöntemleri ve kimyasal çöktürme yöntemi kimyasal yöntemlerdir.

#### 1.2.3.1. Kimyasal oksidasyon

Atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon işlemi ozon (O<sub>3</sub>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), permanganat (MnO<sub>4</sub>), klor dioksit (ClO<sub>2</sub>), klor (Cl<sub>2</sub>) ve oksijen (O<sub>2</sub>) gibi oksidant maddeler ile bazı maddelerin kimyasal kompozisyonunun değiştirilmesi olarak tanımlanabilir (Wastewater Eng). Hidroksil radikallerinin (OH<sup>•</sup>) kullanıldığı işlemler ise ileri oksidasyon olarak tanımlanır. Ozon ile oksidasyon 1970 li yılların başında uygulanmaya başlanmıştır. Ozon oksidasyonu ile renk giderimi etkinliği boyar maddelerin cinsine göre göre değişmektedir. Strickland ve Perkins (1995) tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boyar madde içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddelerde aynı başarı elde edilememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Azo boyar maddeleri içeren atıksulardan ozonlama ile KOİ ve renk giderimi için yapılan başka bir çalışmada %27 ila %87 oranında KOİ giderimi gerçekleşmiştir ve %11 ila 66 oranında biyolojik parçalamanın arttığı belirlenmiştir (Wu&Wang, 2001). Klor bileşikleri tekstil endüstrisi atıksularından

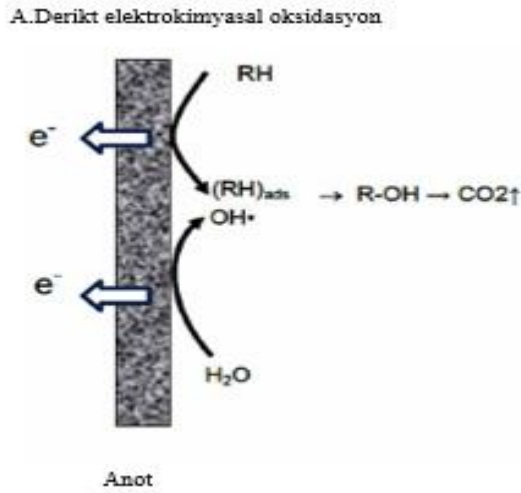
renk giderimi için kullanılan oksidantlardandır. Sodyum hipoklorit asit ve direkt boyarmaddelerin gideriminde oldukça yüksek verimde renk giderimi gerçekleşirken reaktif boyar maddelerin gideriminde yüksek konsantrasyon ve uzun temas süresi gerekmektedir. Dispers boyar maddeler de ise hipo klorit ile renk giderimi gerçekleşmektedir (Slokar ve Marechal, 1998).

### 1.2.3.2. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde, iletken bir çözelti ortamına iki elektrod yerleştirilerek doğru akım kaynağı sayesinde elektrik akımı yaratmak ve geçen akım sayesinde elektrokimyasal reaksiyonları başlatmak ve hızlandırmak bu işlemin temel prensibidir. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle tercih edilen elektrokimyasal yöntemler arasında yer bulmaktadır. Arıtımın yanı sıra metal geri kazanımında da bu yöntem son yıllarda kullanılmaya başlamıştır (Chmielewski ve ark. 1997). Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak anot bölgesinde çıkan gazlar ( $O_2$  ve  $Cl_2$ ) ve oluşan  $H_2O_2$  ve  $OH\cdot$  ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlem ile birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürünlere dönüştürülür (Kurt, 2007 a)

Elektro oksidasyon prosesinin de aktif rolü oynayan elektrot olarak anot göze çarpmaktadır (Kurt, 2007 b). Elektrokimyasal oksidasyon, çoğunlukla kullanılan anodun tipine, atıksuyun özelliklerine ve işlem şartlarına bağlıdır ve son yıllarda pilot ölçekli tesislerde denenmektedir (Canizares ve ark.2002). Prosese etki eden ana faktörlerden biri anottur ve anot olarak çok çeşitli materyaller kullanılmaktadır. Bunlar arasında;  $Ti/PbO_2$ ,  $Ti/SnO_2$ ,  $Ti/IrO_2$ , nikel, grafit, demir, alüminyum, cam karbon elektrotlar ya da son zamanlarda dikkat çeken sentetik elmasla kaplanmış silikondan üretilen ve iletkenlik kazanması için boronla kaplanmış BDD (Boron-doped diamond) elektrod sayılabilir (Polcaro ve ark. 2003). Elektrokimyasal

oksidasyon işlemi anodik ve katodik oksidasyon prosesleri olmak üzere iki farklı sınıfa ayrılır. Anodik oksidasyon anot yüzeyinde gerçekleşen doğrudan oksidasyon veya anotta oluşan oksitleyiciler ile çözültide gerçekleşen dolaylı oksidasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir (Hege, 2002). Doğrudan oksidasyon Şekil.2.3'de şematik olarak gösterildiği gibi, kirleticilerin çözültiden anot yüzeyine difüzyonu ve anot yüzeyinde oksitlenmeleri şeklinde 2 aşamada gerçekleştirilir. Doğrudan oksidasyon verimi anodun aktivitesine, organik bileşiklerin anot yüzeyine difüzyon miktarına ve uygulanan akım yoğunluğuna bağlıdır (Gotsi ve ark. 2005).

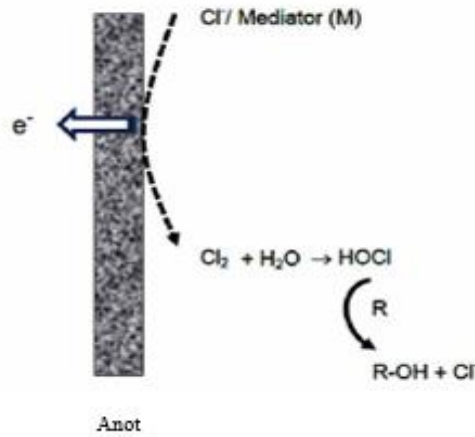


Şekil 1. 1. Doğrudan oksidasyon

Dolaylı oksidasyon da anotta üretilen oksidant maddeler çözülti içerisinde oksidasyonu gerçekleştirirler (Şen, 2007). Anotta oluşan en yaygın oksidant, klorürün oksidasyonu ile oluşan klordur. Organik kirleticilerin oksidasyonunda klorun aktif rolü net olmamakla birlikte, amonyak oksidasyonu genellikle bu mekanizma aracılığıyla gerçekleşmektedir. Atık sularda klorun geniş kullanımı klorürün her yerde var olması ve onun oldukça etkili olmasından kaynaklanmaktadır.

Elektrokimyasal olarak üretilebilen diğer yaygın oksidantlar, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), hipoklorit ( $OCl^-$ ) ve ozon ( $O_3$ ) olarak sayılabilir. Metal katalitik araçlar ( $Ag^{+2}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ , vb.) hidroksil radikallerin üretimi için kullanılır. Fakat metal iyonlarının kullanımı toksik atık su oluşumu ile sonuçlanabilir (Martínez-Huitle ve Ferro 2006). Dolaylı oksidasyon verimi çözültideki ikincil oksitleyicilerin difüzyon miktarına, reaksiyon sıcaklığına ve pH değerlerine bağlıdır (Gotsi v ark. 2005a). Dolaylı elektrokimyasal oksidasyon şematik olarak Şekil 2.4’de verilmiştir.

B. İndirekt elektrokimyasal oksidasyon



Şekil 1. 2. Dolaylı Oksidasyon (Deng ve Englehardt, 2006)

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**Malpass ve ark (2008)**,  $Ti/Ru_{0.3} Ti_{0.7}O_2$ ,  $Ti/Ir_{0.3}Ti_{0.7}O_2$  ve  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$  ( $x$ ; 0.1-0.2-0.3) gibi stabil anot elektrolara 40 ve 60  $mAcm^{-2}$  doğru akım uygulayarak gerçek tekstil endüstrisi atık suyundan renk ve toplam organik karbon (TOK) giderimi çalışmışlardır. En yüksek renk (95%) ve TOK (45%) gideriminin 90%  $SnO_2$  içeren elektrot ile gerçekleşmesine rağmen giderim verimlerinin sınırlı olduğunu ve sodyum klorür çözeltisi ile yükseltelen iletkenliğin giderim verimlerini artırdığını bildirmişlerdir.

**Maljaei ve ark (2009)**, tekstil atıksuyundan indirek elektrokimyasal prosesi ile renk giderimi ve halkalı aromatik bileşiklerin parçalanmasını çalışmışlardır. Elektrot olarak grafit ve elektrolit olarak sodyum klorür kullanmışlardır. Reaktif Sarı 3 (RY3) model bileşik olarak kullanmışlardır. Proses verimliliğini boyar maddenin ilk konsantrasyonu, pH, akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu gibi değişkenler kullanmışlardır. UV-Vis spektrum alanındaki UV absorbans değerindeki azalmanın halkalı aromatik bileşiklerinin parçalanmasını gösterdiğini ve kinetik analizler sonucunda renk gideriminin birinci derece modeliyle açıklanabildiğini belirtmişlerdir.

**Senthilkumar ve ark (2012)**, Elektrokimyasal ve biyolojik yöntemler ile Reaktif kırmızı 9 (Procion Scarlet) boyar maddesi ile hazırladıkları sentetik atıksudan renk ve  $KOİ$  giderimini araştırmışlardır. Elektrokimyasal yöntem ile 80%  $KOİ$  ve 97.5 renk giderimi gerçekleşirken biyolojik oksidasyon sırası ile 50 ve 42.4 %  $KOİ$  ve renk giderimi Yaptıkları farklı deneyler sonucunda  $KOİ$  ve renk giderimi, enerji kullanımı ve kütle akısı değerlerini hesaplayarak giderim verimlerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre tek elektro oksidasyon işlemi ile %80  $KOİ$  ve %97,9 renk giderimi, biyolojik oksidasyon ile %50  $KOİ$  ve %42,4 renk giderimi, entegre yöntem ile %80  $KOİ$  ve %96,4 renk giderimi ve birleşik sistem ile %90  $KOİ$  ve %98,5 renk giderimi elde etmişlerdir.

**Nordin ve ark (2013)**, yaptıkları çalışmada tekstil atık suyu arıtımı için elektrokimyasal oksidasyon teknolojisinin optimizasyonu ve bozulma ürünlerinin belirlenmesini çalışmışlardır. Çalışmada Malezyada bulunan Batik tekstil fabrikası atıksuyu kullanmışlardır ve atıksuda Reactive Blue 109 isimli boyar maddenin bulunduğunu belirtmişlerdir. Renk ve KOİ giderimi açısından platin anot/paslanmaz çelik katot, 20 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu, 75 dakika elektroliz süresi ve 0.1M NaCl elektrolit konsantrasyonunu optimum olarak bildirmişlerdir.

**Tad ve ark (2000)**, Alüm ve polialüminyum klorür ile magnezyum klorürü renk, KOİ ve askıda katı madde giderimi açısından karşılaştırmışlardır. pH 11 de MgCl<sub>2</sub> ile %90 renk, %88 KOİ ve %95 askıda katı madde giderimi ile koagülant olarak yaygın kullanımı olan alüm ve PAC dan çok daha iyi olduklarını bildirmişlerdir. Ayrıca kaoagülasyon testlerinde, çökelme süresi ve alkalinite gereksinimi bakımından da diğer iki koagülanta oranla MgCl<sub>2</sub>'ün üstünlüğü belirtilmiştir.

**Azbar ve ark (2004)**, Polyester ve asetat fiber boyama proseslerinden çıkan atıksularda renk ve KOİ giderimi için (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kombinasyonlarından oluşan ileri oksidasyon işlemi ile (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub> ve FeSO<sub>4</sub>) üç farklı koagülant kullandıkları koagülasyon-flokülasyon işleminin performanslarını karşılaştırmışlardır. Koagülasyon işlemi ile %50 renk ve %60 KOİ giderimi sağlanırken, özellikle O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV'nin kullanıldığı ileri oksidasyon işlemi ile %96 renk ve %99 KOİ giderimi olduğunu belirtmişlerdir.

**Golob ve ark (2005)**, yaptıkları çalışmada pamuk ve polyamid boya banyosu çıkış suyunda renk, KOİ, TOK, AOX, BOİ ve anionik yüzey aktif maddelerin koagülasyon-flogalasyon işlemi ile giderimini incelemişlerdir. Alüm ve katyonik organik polimer karışımı ile rengin neredeyse tamamen giderildiğini diğer parametrelerin ise azalması ile atıksuyun biyolojik parçalanabildiğinin yükseldiğini bildirmişlerdir.

**Papic vd. (2004)**, tekstil endüstrisinin atıksuyunda bulunan C.I. Reaktif Kırmızı 45 ve C.I. Reaktif Yeşil 8 uzaklaştırılması için iki basamaklı Al (III) koagülasyon / aktif karbon adsorpsiyon yöntemini uygulamışlardır. Çalışmada pH, koagülant dozu, temas süresi ve aktif karbon dozu vb. renk gideriminde etkinliklerini araştırmışlardır. Temel arıtım prosesi olarak koagülasyon ve ardından adsorpsiyon uygulandığında, atıksudan her iki boyanın kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve adsorplanabilir organik halojen tuzu (AOX) gideriminde önemli bir azalma (%90) sağlanmıştır. Boyar madde gideriminin verimliliği yüksek olduğu için incelenmiş yöntem uygulanmaya uygun olduğu sunulmuştur.

**Gao ve ark. (2007)**, yaptığı çalışmada saf boyar madde içeren sentetik atık suların arıtımında renk giderimi için magnezyum klorür kullanımının etkisini araştırmışlardır. Magnezyum klorür /kalsiyum hidroksit  $MgCl_2/Ca(OH)_2$  ile renk giderilmesinin verimliliğini incelemek için  $Al_2(SO_4)_3$ , Polialümyum Klorür (PAC) ve  $FeSO_4/Ca(OH)_2$  ile kıyaslamışlardır. Ayrıca magnezyum klorür ile renk giderimi mekanizması araştırılmıştır. Elde edilmiş deneysel sonuçlara göre magnezyum klorür ile renk giderim verimi kullanılan boyar maddenin türüne, ortamın pH'ına ve sarf edilen koagülantın dozuna bağlıdır. Reaktif ya da dispers boya içeren atık suların, magnezyum klorür ile arıtımında göstermiştir ki ortam pH'ı 12 olduğunda optimum sonuç elde edilmiştir. Çalışmanın yürütülmesinde reaktif ve dispers içeren atıkların arıtımında  $MgCl_2/NaOH$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , PAC ve  $FeSO_4/Ca(OH)_2$  'ya göre  $MgCl_2/Ca(OH)_2$  daha verimli olduğu bildirilmiştir. pH 12'de magnezyum hidroksit çökeltisi oluşturulduğundan dolayı ortamda büyük adsorpatif yüzey alanı ve pozitif yüklü elektrostatik yüzey alanı sağladığından yük nötralizasyonu ve adsorpatif koagülant mekanizması katkısıyla renk giderimini yüksek oranla sağlanmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre  $MgCl_2/Ca(OH)_2$  sisteminin bazı geleneksel kimyasal arıtma yöntemlerine göre daha uygun bir alternatif olduğunu göstermiştir.

**Gao ve ark. (2007)**, Polidemir klorür (PFC) ve Polidimetildialilamonyum klorür (PDMDAAC)'nin karışımı ile hazırlanan yeni bir kompozit koagülant maddeyi, hem sentetik hem de gerçek tekstil atıksuyunun arıtımında kullanılabilirliğini çalışmışlardır ve renk gideriminde koagülantın dozu ve ortam PH'nın etkinliklerini incelemişlerdir. Yeni kompozit ile renk gideriminden elde edilmiş sonuçları, diğer koagülantların sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Dispers mavi boya HGL ve reaktif mavi boya STE gideriminde bu kompozit koagülant etkili olduğunu belirtmişlerdir. Boyar maddenin gideriminde PFC-PDMDAAC verimliliği, PFC/PDMDAAC verimliliğinden daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak gerçek tekstil atık suyunun arıtımında (PFC-PDMDAAC)'nin daha etkili bir koagülant olarak kullanılabilirliğini göstermişlerdir.

**Kim ve ark. (2004)**, Tekstil atık suyundan reaktif ve dispers boyar maddenin uzaklaştırılmasında kimyasal koagülasyon ile fenton oksidasyonu kombinasyonunun kullanılabilirliğini incelenmiştir. Fe<sup>+3</sup> ve fenton oksidasyonu performansı karşılaştırmak amacıyla KOİ konsantrasyonu, renk giderimi, Zeta potansiyel dağılımları ve askı katı maddenin konsantrasyonu araştırmışlardır. Fenton oksidasyon ile Fe<sup>+3</sup> kombinasyonunda elde edilmiş koagülant KOİ ve renk giderimi porseslerinde etkili olduğu sunulmuştur. Elde ettikleri sonuçlarına göre KOİ ve renk giderimi sırasıyla %90 ve 99% oranında gerçekleştirilmiştir.

**Bechtold ve ark (2006)** yürüttükleri çalışmada dispers indigonun BDD anodu üzerinde elektrokimyasal olarak renk giderimini incelemişlerdir. 0.29mM dispers indigo ve 0.070 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltiler, anodik rengi giderilmesinde BDD elektrotlarla kullanılarak başarı olunduğunu belirtmişlerdir. 0.36 'dan 80 mA/cm<sup>-2</sup> 'ye kadar akım yoğunluğunda değişim gösterdiğini saptamışlardır. 25.1 mM'den yüksek dispers indigo konsantrasyonlarından akım etkisinde arttığı görülmüştür. Çalışılmış deney şartlarında elektroliz ürünü olarak oluşan S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>'nin boyar maddenin giderilmesinde bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Az miktarlarda

klorit ile yapılan deneylerle dispers indigonun renginin giderilmesinin klorittin anodik oksidasyonu sonucu oluşan hipokloritinle alakası olmadığını ispatlamışlardır. Çözünmüş reaktif boyanın anodik renksizleştirilmesinin hızının, proses için seçilmiş koşullarda ticari vat boyaların oksidatif anodik tepkisine direndiğini saptamışlardır. Anodun difüzyon katmanındaki indigo oksidasyon modeli boyanmış kumaşın ağartılması için yapılan deneyleri desteklemediği sonucuna varmışlardır (Bechtold ve diğ., 2006).

**Cameselle ve diğerleri (2005)**, yaptıkları çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan indigo boyar maddelerden kaynaklanan rengin elektrokimyasal prosesle giderilmesinde elektrolit çeşidi ve konsantrasyonu, boyar madde konsantrasyonu ve enerji tüketimi gibi farklı işletme koşullarının proses verimine etkisini incelemişlerdir. Eklenen elektrolitlerden özellikle halojen içeren tuzların, prosesin verimini artırdığını belirlemişlerdir. Deneysel çalışmalar grafit elektrot kullanılan bölünmemiş bir elektrokimyasal pil üzerinde yoğunlaştırılmıştır ve bu sistemin renk giderimi için oldukça uygun olduğunu belirtmişlerdir. Deneysel çalışmalarda halojenli tuzlar içerisinde en iyi sonuçlar sodyum klorürle elde edilmiş ve yüksek giderme verimi elde edebilmek için NaCl konsantrasyonunun ve belirli boyar madde konsantrasyonları için gerekli arıtma süresinin en önemli parametreler olduğunu saptamışlardır. Optimize edilmiş koşullarda çalışmanın ölçeğini 201 pile büyütmüşlerdir ve elektrokimyasal arıtmanın işletme problemi yaratmadan yüksek verimle renk giderimi için uygulanabilir bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır (Cameselle ve diğ., 2005).



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

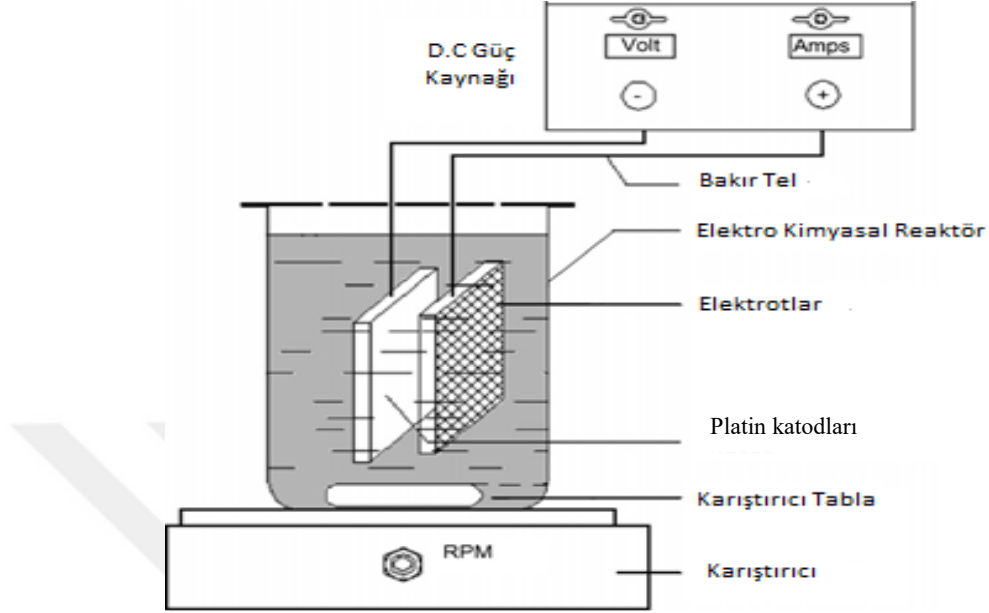
##### 3.1.1. Atıksu

Bu çalışmada kullanılan atıksu Adana ilinde faaliyet gösteren, orta ölçekli bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir. Bahsi geçen fabrikada pamuklu ve sentetik fiberlerden yapılmış kumaşlar ağırlıklı olarak reaktif ve dispers boyarmaddeler ile boyanmaktadır. Atıksu numuneleri fabrikada kurulu olan yarı kesikli aktif çamur atıksu arıtma tesisinin dengeleme tankından alınmıştır.

##### 3.1.2. Elektrokimyasal oksidasyon Deney düzeneği

Çalışmalar 100 mL hacme sahip cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi için anot ve katot olarak 1x1 cm boyutlarında platin elektrotlar kullanılmıştır. THURLBY THANDAR marka ve PL920 model akım yoğunluğu 0-30v arasında ayarlanabilen ve çift çıkışlı güç kaynağı (DC) kullanılmıştır.

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile renk ve organik madde gideriminde elektrolit etkisini araştırmak için sodyum klorür (NaCl) elektrolit olarak kullanılmıştır. Renk ölçümleri Hatch DR/890 marka spektrofotometre ile ölçülmüştür. Ölçümler cihaz içeriğinde tanımlanan "Method 8025" kullanılarak yapılmıştır. elektriksel iletkenliği Thermo Orion 3STAR marka elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Atıksuda pH ayarlanması 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Reaktörde atıksuyun homojen şekilde karıştırılması manyetik karıştırıcı ile uygun karıştırma hızında (20 rpm) sağlanmıştır. Yapılan renk tayinleri beş kez tekrarlanarak ortalaması alınmıştır.



Şekil 3. 1. Elektrokimyasal oksidasyon reaktörü

### 3.2. Analitik Yöntemler

Bu çalışmada yapılan analitik ölçümler Standart Metotlara (APHA,1992) uygulanarak yapılmıştır. Askıda katı madde (AKM) miktarı Wattman GFC filtreler kullanılarak gravimetrik olarak ölçülmüştür. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri 150 °C de  $K_2CrO_7 - H_2SO_4 - Ag_2SO_4$  karışımından oluşan reaktif ile ıslak oksidasyon ve Demir amonyum sülfat ile geri titrasyon yöntemi ile yapılmıştır. Her iki analizde Standart Methods 22ND 2012, AKM SM2540D KOİ 5220'ye göre yapılmıştır. Renk ölçümleri mg Pt/L biriminde Hach Marka ve Dr/890 Colorimeter Model spektrofotometre ile yapılmıştır. Ölçümler 25 mL numune hacmi, 20mm ışık yolu ve 450nm dalga boyunda yapılmıştır. pH WTW marka 315İ model pH metre ile ve Elektriksel iletkenlik değerleri ise Thermo marka ve Orion 3 Star model Conductivity meter ile ölçülmüştür.

**3.3. Deneysel Çalışma**

Bu çalışmada elektrokimyasal oksidasyon ile KOİ ve renk giderimi için 100 mL atıksu örnekleri, ortam sıcaklığında 240 dakika reaksiyon süresinde akım yoğunluğu, elektrotlar arası mesafe, pH ve elektrolit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak oksidasyona tabii tutulmuştur. Bu işlemler için uygulanan akım yoğunlukları 10, 15, 20, ve 25 v arasında, elektrotlar arası mesafe 1, 1.5, 2, ve 2.5 cm, pH değeri 3,7,9,12 ve elektrolit konsantrasyonları 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L olarak değiştirilmiştir. KOİ ve renk giderim kinetiklerini belirlenmesi için 240 dakikalık elektrooksidasyon sırasında her 20 dakikada örnek alınarak KOİ ve Renk analizleri yapılmıştır. Kinetik analiz için elde edilen datalar sıfırıncı (0.), birinci (1.), ikinci (2.) Elovich ve Fraksional power kinetik eşitliklerine (modeller) uygulanmıştır.



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

##### 4.1. Bulgular

Adana da faaliyet gösteren bir tekstil fabrikası atıksuyundan elektrokimyasal anodik oksidasyonu ile renk ve KOİ giderimlerinin belirlenmesi için dört set deneysel çalışma yapılmıştır. Atıksu numuneleri atıksuyun özelliklerini temsil edebilmesi açısından fabrikada kurulu olan atıksu arıtma tesisi dengeleme tankından alınmıştır. Ham atıksuyun pH değeri çoğunlukla 9 civarında ölçülmüştür. Bundan dolayı akım yoğunluğunun KOİ ve renke giderimine etkisini belirlemek için 1 cm elektrot mesafesinde ham atıksuyun kendi pH ve elektriksel iletkenlik değerlerinde çalışılmıştır. Bununla birlikte elektrot mesafesi, elektrolit yoğunluğu ve pH gibi parametrelerin giderim ve kinetiklere etkilerinin belirlenmesi için bu parametreler değiştirilerek ek deneyler yapılmıştır.

##### 4.1.1. Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderimine etkisi

Çalışmanın ilk aşamasında akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderimine etkisini belirlemek için 10, 15, 20 ve 25 volt olmak üzere beş farklı akım yoğunluğu uygulanarak her bir akım yoğunluğu için KOİ ve renk giderim sonuçları Çizelge 4.1 ve 4.2 da verilmiştir

Çizelge 4. 1.KOİ giderimine Akım yoğunluğunun etkisi

Zaman(dak)	Akım yoğunluğu (volt)			
	10	15	20	25
0	1532	1532	1532	1532
20	1477	1463	1445	1418
40	1403	1390	1365	1308
60	1377	1325	1278	1215
80	1318	1260	1200	1122
100	1285	1217	1135	1031
120	1231	1143	1055	966
140	1171	1099	1012	889
160	1142	1044	945	822
180	1097	992	891	767
200	1061	961	835	704
220	1023	897	788	659
240	988	865	742	603

Çizelge 4. 2.Renk giderimine Akım yoğunluğu etkisi

Zaman(dak)	Akım yoğunluğu (volt)			
	10	10	10	10
0	1875	1875	1875	1875
20	1575	1482	1414	1256
40	1200	1107	994	882
60	938	788	656	582
80	800	731	534	375
100	619	544	432	225
120	523	488	336	150
140	410	319	148	70
160	300	161	88	25
180	204	114	25	25
200	157	45	8	<5
220	126	15	<5	<5
240	103	<5	<5	<5

**4.1.2. Elektrot arası mesafenin KOİ ve renk giderimine etkisi**

Çalışmanın ikinci aşamasında elektrotlar arası mesafenin KOİ ve renk giderimine etkisini belirlemek için 10 voltluk akım yoğunluğunda 1, 1,5, 2, ve 2,5 cm olmak üzere dört farklı elektrotlar arası mesafede deneyler yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.3 ve 4.4 da verilmiştir.

Çizelge 4. 3.KOİ giderimine elektrotlar arası mesafe etkisi

Zaman(dak)	Mesafe (cm)			
	1	1,5	2	2,5
0	1532	1532	1532	1532
20	1477	1486	1494	1502
40	1403	1442	1456	1472
60	1377	1400	1420	1443
80	1318	1350	1384	1404
100	1285	1320	1330	1385
120	1231	1275	1317	1359
140	1171	1240	1283	1332
160	1142	1200	1250	1300
180	1097	1165	1219	1280
200	1061	1130	1188	1255
220	1023	1097	1159	1221
240	988	1064	1130	1205

Çizelge 4. 4.Renk giderimine elektrotlar arası mesafenin etkisi

Zaman(dak)	Mesafe (cm)			
	1	1,5	2	2,5
0	1875	1875	1875	1875
20	1575	1669	1709	1747
40	1200	1352	1422	1454
60	938	1125	1193	1244
80	800	1002	1154	1202
100	619	905	1027	1117
120	523	775	850	910
140	410	606	766	854
160	300	476	624	713
180	204	343	401	612
200	157	290	354	470
220	126	231	271	328
240	103	156	176	234

**4.1.3. -Elektrolit Konsantrasyonu Etkisi:**

Farklı elektrolit konsantrasyonlarının KOİ ve renk giderimine etkisini belirlemek amacıyla bu çalışmada sabit akım (10 volt), mesafe (1 cm) ve ph (9) değerinde farklı elektrolit konsantrasyonları (20, 40, 60, 80 ve 100 ppm ) ile deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.5 ve 4.6'de belirtilmiştir.

Çizelge 4. 5.Farklı elektrolit konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar

Zaman(dak)	Konsantrasyon (mg/L)				
	20	40	60	80	100
0	1532	1532	1532	1532	1532
20	1469	1452	1445	1431	1422
40	1414	1375	1365	1330	1325
60	1350	1312	1280	1250	1220
80	1288	1230	1215	1165	1140
100	1240	1187	1140	1090	1050
120	1170	1100	1081	1020	980
140	1136	1050	1028	951	915
160	1080	995	962	890	850
180	1043	937	900	820	780
200	990	891	850	780	730
220	960	844	817	732	680
240	920	800	760	680	630

Çizelge 4. 6.Renk giderimine elektrolit konsantrasyonu etkisi

Zaman(dak)	Konsantrasyon (mg/L)				
	20	40	60	80	100
0	1875	1875	1875	1875	1875
20	1520	1378	1233	1216	1116
40	1150	950	887	894	715
60	885	760	687	639	511
80	755	645	580	456	365
100	560	504	455	396	317
120	475	430	387	264	211
140	350	317	286	240	192
160	260	231	210	174	139
180	185	158	137	150	108
200	140	129	113	113	79
220	110	97	80	63	51
240	90	71	64	32	12

**4.1.4. pH değerinin KOİ ve renk giderimine etkisi**

pH değerinin elektrokimyasal oksidasyon işleminde KOİ ve renk giderimine etkisini belirlemek için atıksu pH sırası ile 3, 7, 9 ve 12 değerine ayarlanmıştır. Bu pH değerlerinde elde edilen KOİ ve renk giderim sonuçları Çizelge 4.7 ve 4.8’da verilmiştir.

Çizelge 4.7.pH değerinin KOİ giderimine etkisi

Zaman (dak)	pH			
	3	7	9	12
0	1532	1532	1532	1532
20	1235	1435	1477	1493
40	940	1343	1403	1450
60	730	1260	1377	1428
80	575	1180	1318	1370
100	445	1081	1285	1340
120	355	1013	1231	1312
140	288	970	1171	1280
160	240	900	1142	1250
180	205	850	1097	1215
200	170	790	1061	1185
220	157	745	1023	1154
240	145	690	988	1125

Çizelge 4. 8.Renk giderimine pH etkisi

T (min)	PH değeri			
	3	7	9	12
0	1875	1875	1875	1875
20	1370	1625	1575	1597
40	912	1350	1200	1264
60	653	1165	938	1082
80	462	933	800	856
100	330	750	619	679
120	235	644	523	603
140	165	537	410	484
160	110	412	300	367
180	55	316	204	281
200	40	251	157	205
220	30	193	126	145
240	20	151	103	120

#### 4.2. Tartışma

Bu çalışmada elde edilen veriler elektroksidasyon ile KOİ ve renk giderim verimleri ve giderim kinetikleri olarak iki ana başlık altında tartışılmıştır. Hem giderim verimleri hemde kinetik analizler akım yoğunluğu, pH, elektrotlar arası mesafe ve elektrolit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir.

##### 4.2.1. Elektroksidasyon ile KOİ ve renk giderimi

pH, akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu ve elektrotlar arası mesafelerin KOİ ve renk giderimine etkilerine bakıldığında sadece pH değeri 3 olduğunda hem KOİ hemde renk konsantrasyonları deşarj limitlerinin altına inmektedir. KOİ giderimine diğer üç değişkenin etkisi incelendiğinde KOİ giderimleri akım yoğunluğu 25v, elektrotlar arası mesafe 1 cm ve elektrolit konsantrasyonu 100 mg/L için sırası ile %60,63 , %35,51 ve %58,9 olarak gerçekleşmiştir. Renk giderimi ise tüm değişkenler içinde en düşük giderim verimi %87.5 ile 2.5 cm elektrotlar arası mesafede gerçekleşmiştir ve %87.5 lik renk

giderimi deşarj limitinden daha düşük bir konsantrasyona tekabül etmektedir. Bu çalışmada kullanılan atıksu temini yapılan fabrikada dispers ve reaktif boyarmaddelerin kullanılmasından dolayı Marmagne ve Costa .. tarafından disper ve reaktif boyarmaddeler ile hazırlanmış sentetik atıksulardan renk ve KOİ giderimi için koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, ozonla oksidasyon ve membran filtrasyon gibi dört farklı yöntemin incelendiği çalışma ile bir kıyaslama yapılmıştır. Çalışmada denenen boyarmadde ve giderim yöntemlerinin fazla olmasından dolayı sonuçlar Çizelge 4.9'da toplu olarak verilmiştir. Çizelgedeki giderim verimlerine bakıldığında aynı grup boyarmaddeler için bile üç yöntemde gerek KOİ gerekse renk giderimi için tamamen yeterli olmadığı görülmektedir. Renk giderimi için Dispers yellow 235 hariç diğer boyarmaddeler için ozonla oksidasyonun yüksek performansı görülmesine rağmen burada yüksek renk giderimine karşın boyarmaddelerin yarısından fazlasında düşük KOİ giderimleri dikkat çeken bir husus olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum boyarmaddelerin kütlesi ile renk yoğunlu arasındaki ilişkiden kaynaklanabileceği gibi ozolamanın kromofor grupları bozduktan sonra karbon oksidasyonu yapamaması veya ozonlama yan ürünlerinin oluşumu ile ilgili olabilir. Renk gideriminin gerçekleşmesine rağmen hala ek bir KOİ giderim ihtiyacı ve bunun için yaygın olarak kullanılan biyolojik sistemlerin yeterliliğini belirleyen inert veya toksik fraksiyonlar önem arz etmektedir. Bu çalışmada elektrooksidasyon işleminin performansını etkileyeceği düşünülen ve uygulanan tüm değişkenler ile yapılan teslerde yerterli

Çizelge 4. 9.Marmagne ve Costa (1996) KOİ ve renk giderim verimleri

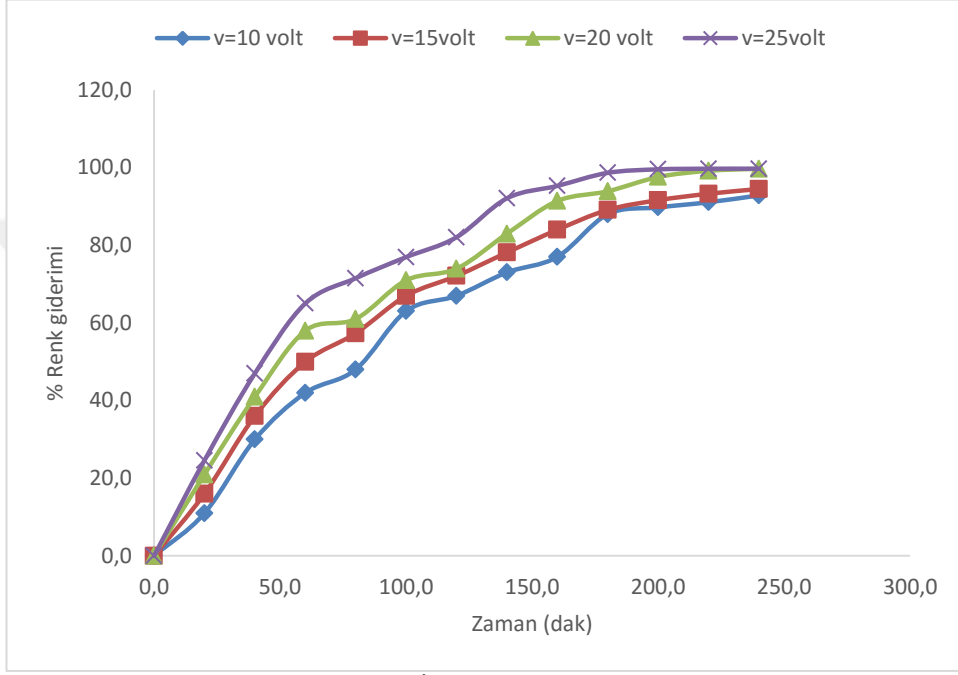
Boyarmaddeler	Koagülasyon flokülasyon		Adsorpsiyon		Ozonla oksidasyon	
	Giderim verimleri (%)					
	KOİ	Renk	KOİ	Renk	KOİ	Renk
Dispers Blue 56	89,7	95,1	0,0	30,2	34,1	99,6
Dispers Yellow 235	62,7	93,5	59,3	83,4	36,1	11,5
Reactive Blue 204	28	53	70,6	69,0	67,3	99,7
Reactive Blue 209	31	88,8	89,8	78,5	45,8	99,0
Reactive Red 184	23,4	22,6	69,4	77,6	85,2	99,7
Reactive Blue 41	60,0	38,3	74,6	57,4	44,8	99,5
ReactiveBlue 49	19,0	35,4	19,2	94,6	85,9	99,4

derecede (>%90) renk gideriminin sağlandığı koşullarda KOİ giderimleri %60 ın üzerinde gerçekleşmiştir. Renk, değiştirilen akım yoğunluğu, elektrotlar arası mesafe, pH ve elektrolit konsantrasyonlarının tamamında 280 mg-Pt-Co/L değerinin aşağısına inmiştir. Ancak yeteri giderim verimine bazı değişkenlerde daha kısa sürede ulaşılmıştır. Bu farklılıklar aşağıdaki başlıklar altında tartışılmıştır.

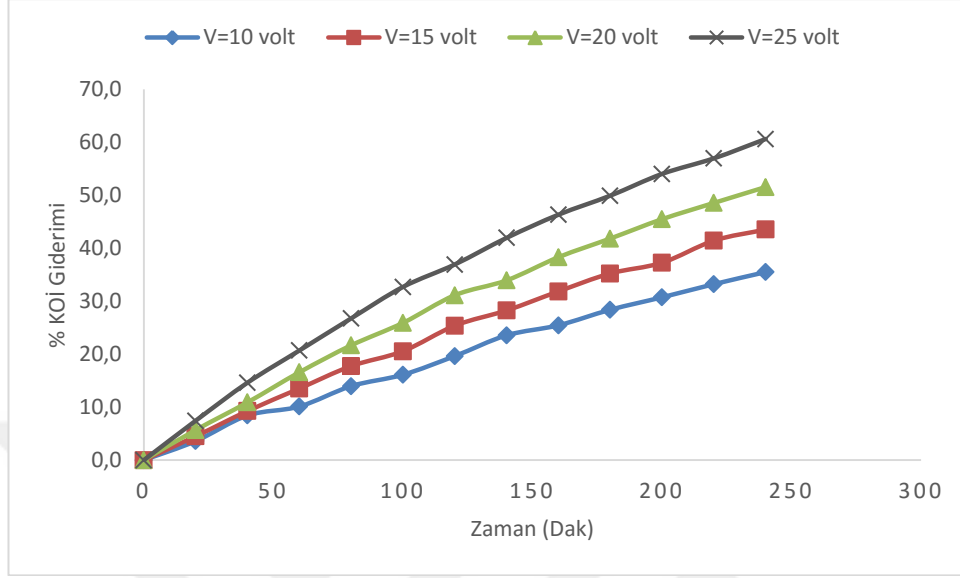
#### 4.2.2. Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderimine etkisi:

Akım yoğunluğunun KOİ ve renk giderimine etkisinin belirlenmesi için atıksuya elektrolit eklenmeden kendi iyon içeriğinde pH değeri 9 ve elektrotlar arası mesafe 1 cm sabit olarak akım yoğunlukları 10, 15, 20 ve 25 volt olarak uygulanmıştır. Akım yoğunluğunun atırısına bağlı olarak KOİ ve renk giderimleri Şekil 4.1 ve 4.2 daki grafiklerde görüldüğü gibi hem KOİ hemde renk giderimi yükselmektedir. KOİ giderimi verimi en yüksek akım yoğunluğu olan 25 v uygulandığında %60,6 olarak gerçekleşmiştir. Su kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) Tablo 10'a göre tekstil endüstrisi için deşar limiti artıma ile sonlanan

kanalizasyon sistemleri için KOİ 400 mg/L ve alıcı ortam için 250 mg/L den küçük olmalıdır. %60,6 KOİ giderimi hala her iki deşarj kriterini sağlamamaktadır ve ek bir KOİ giderimi gerekmektedir.



Şekil 4. 1.Akım yoğunluğunun KOİ giderimine etkisi



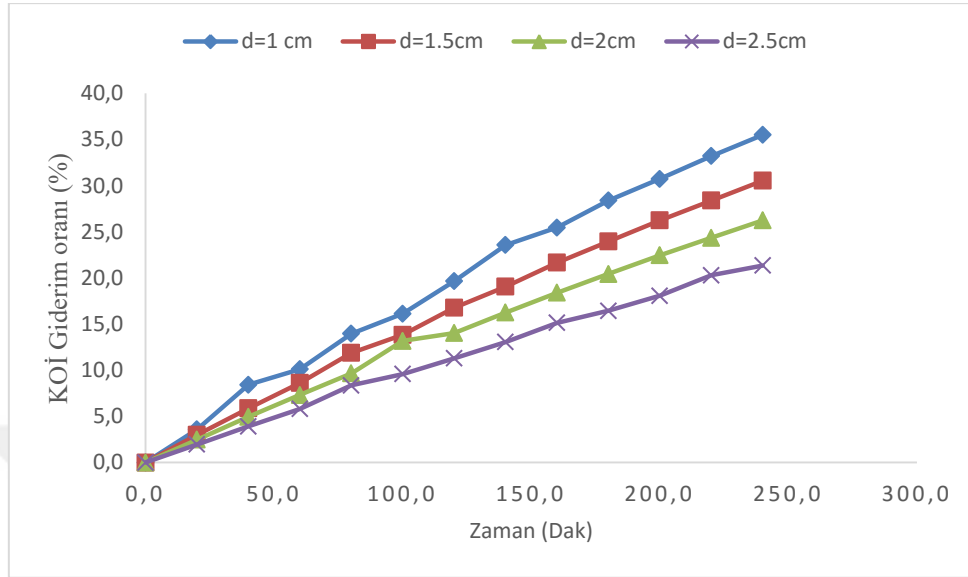
Şekil 4. 2.Akım yoğunluğunun renk giderimine etkisi

Akım yoğunluğunun 10, 15, 20 ve 25v olarak artırılması ile renk giderim verimleri sırası ile %92,9, %94,5, %99,7 ve %99,7 olarak gerçekleşmiştir ve Şekil 4.1'da görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile artan elektron transferi reaksiyonların hızını artırmaktadır( Maljaei ve ark., 2009). Şekil 4.2'da verilen grafik incelendiğinde 10v akım yoğunluğunda renk konsantrasyonunun 280 mg Pt-Co/L nin altına düşmesi için yaklaşık 180 dak gerekirken 25 v akım yoğunluğunda 100 dakika yeterli olmaktadır. Buda elektrokimyasal oksidasyon ile renk gideriminde reaktör hacminin %55 oranında küçülmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca akım yoğunluğunun artışı hipoklorit oluşumunun artması ve organik maddelerin daha hızlı ve yüksek miktarda parçalanmasını sağlamaktadır ( Awad ve ark.,2005 Raju ve ark., 2008; Wang ve ark., 2009 Malid ve ark., 2010). Radha ve ark., (2009), grafit anot ve paslanmaz çelik katotlu elektrokimyasal hücrede, tekstil endüstrisi atıksularından KOİ ve renk giderimi çalışmasında akım yoğunluğunun artışı ile KOİ ve renk gideriminin doğru orantılı olarak arttığını bildirmişlerdir. Bununla birlikte çok yüksek akım yoğunluklarında ekstra

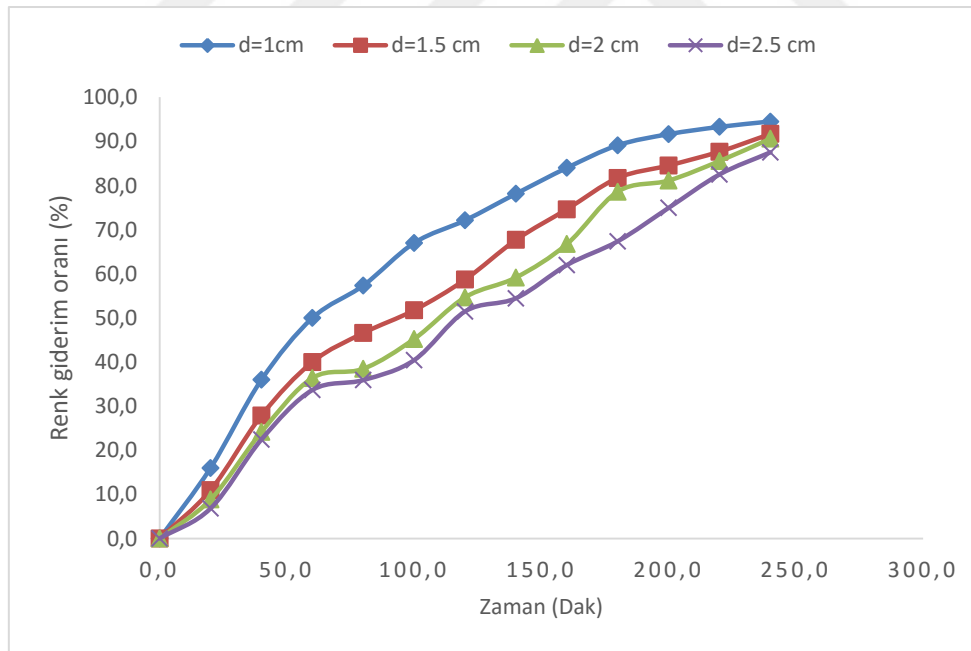
elektronların oluşması istenmeyen yan-reaksiyonların oluşmasına ve hipoklorit konsantrasyonunun azalmasına sebep olabilir (Mahmoodi ve ark., 2005,2007). Birçok araştırmacı tarafından akım yoğunluğunun artırılması oksidasyon reaksiyonlarını artırdığı net bir şekilde ortaya konulmuştur. Burada en önemli husus akım yoğunluğunun reaksiyon hızını nasıl etkilediği ve buna bağlı olarak optimum oksidasyon koşullarının belirlenmesidir. Bu çalışmada akım yoğunluğuna ve diğer değişkenlere göre reaksiyon hızları ileriki bölümlerde tartışılmıştır.

#### 4.2.3. Elektrotlar arası mesafenin KOİ ve renk giderimine etkisi

Materyal metot kısmında tanımlandığı gibi elektrotlar arası etkin mesafenin belirlenmesi için ham atıksuyun elektrolit bileşiminde, 9 olan orijinal pH değerinde ve 10v luk akım yoğunluğu sabit tutularak elektrotlar arası mesafeler 1, 1.5, 2 ve 2.5 olarak değiştirilmiştir. Elektrotlar arası mesafe nin artışı ile orantılı olarak hem KOİ hemde renk giderim verimleri azalmıştır. Bu beklenen giderim verimlerindeki azalmalar Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' da grafiksel olarak gösterilmektedir. Tanımlanan koşullarda en yüksek verimin gerçekleştiği 1 cm eletrot mesafesinde %35.5 olan KOİ giderimi bile oldukça düşük kalırken renk giderimi açısından 1cm ile 2.5 cm elektrot mesafesinde giderim verimi sadece %7 lik bir azalma göstermiştir. Buda yeterli renk gideriminin sağlandığı anlamına gelmektedir (234 mg Co-Pt/L). Etkin eletrotlar arası mesafe aslında birim hacim için elektrot alanını belirleyici bir faktör olarak ele alındığında aynı zamanda kurulum ve işletim maliyetini belirleyen önemli faktörlerden biridir.



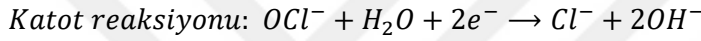
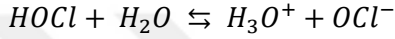
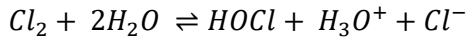
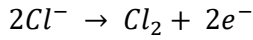
Şekil 4. 3.Elektrotlar arası mesafenin KOİ giderimine etkisi



Şekil 4. 4.Elektrotlar arası mesafenin renk giderimine etkisi

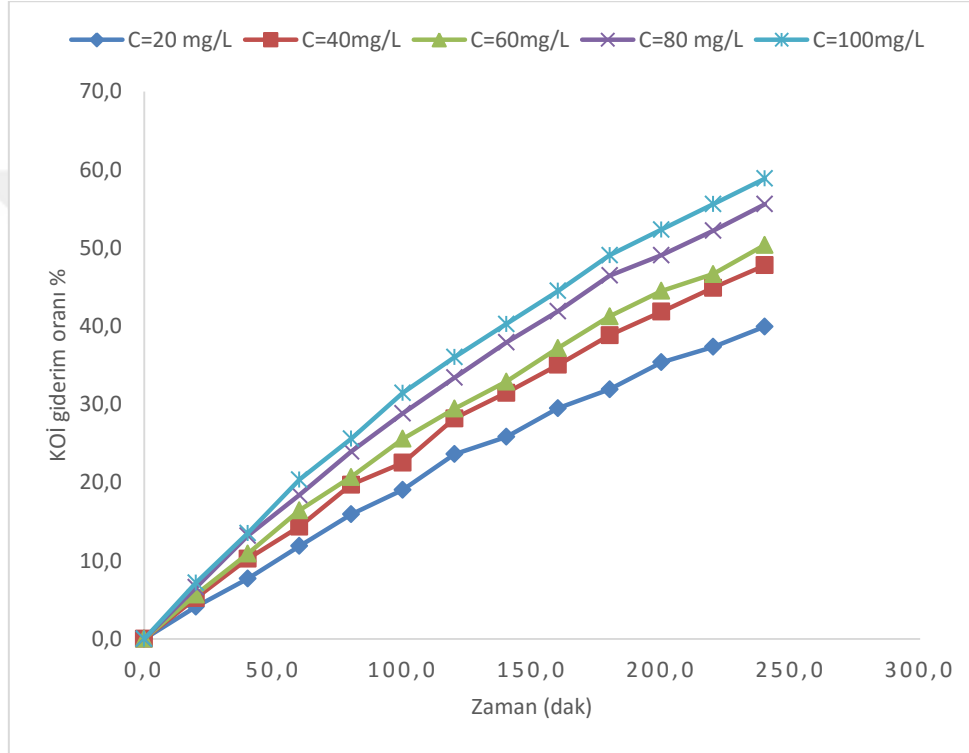
**4.2.4. Elektrolit konsantrasyonunun KOİ ve renk giderimine etkisi**

Organik maddelerin elektrokimyasal olarak giderimi direkt ve indirekt oksidasyon mekanizmaları ile gerçekleşmektedir (Tarr., 2003). İndirekt oksidasyon elektrolitler ile ilgilidir. Reaktör çözeltisinde elektrolit olarak sodyum klorürden (NaCl) dolayı elektrokimyasal hücrede aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.

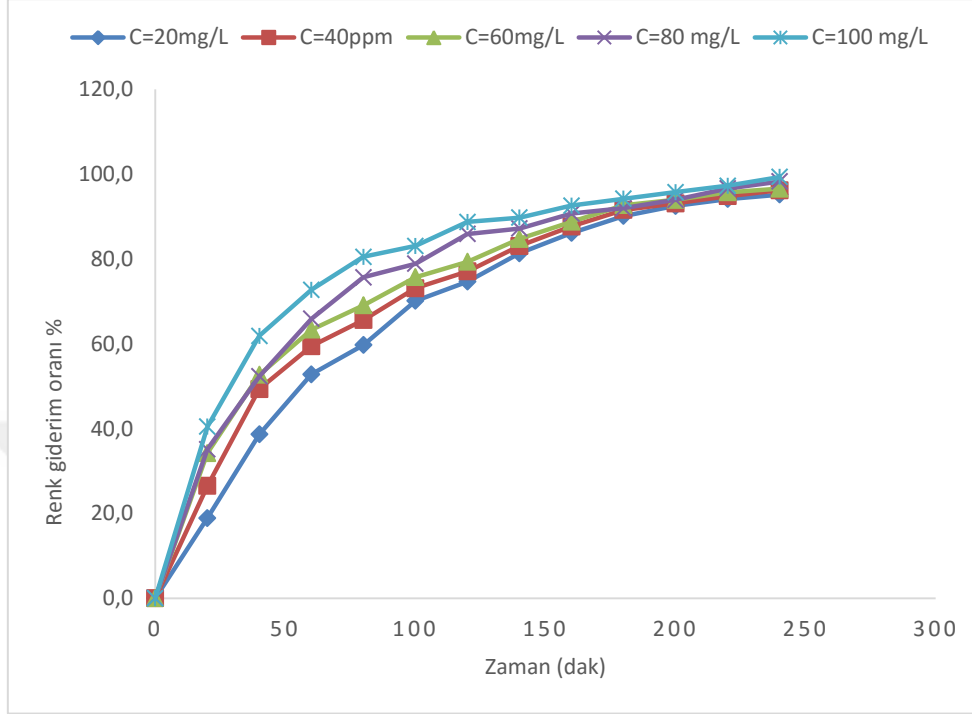


Anotta açığa çıkan klorun hidrolizi sonucu oluşan hipokloröz asit ve hipoklorit iyonlarının organik maddeleri oksitlemesi ile indirekt oksidasyon gerçekleşmektedir. Aynı zamanda iyon konsantrasyonundaki artış dolayısı ile elektrokimyasal hücrede iletkenliğin artışı uygulanan akımın daha etkili kullanılmasını sağlamaktadır (Chen ve ark., 2003) Maljaei ve ark., (2009) Morsi ve ark., (2011). Bu çalışmada Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da verilen grafiklerdende görüldüğü gibi 20 mgNaCl/L elektrolit konsantrasyonunda %39.95 olan KOİ giderimi 100mgNaCl/L de %58.88'e yükselmiştir. Renk giderimi ise aynı elektrolit konsantrasyonlarında %95.5 ve %99.4 olarak gerçekleşmiştir. Morsi ve ark'nın elektrot olarak kurşun dioksit kullandıkları anodik oksidasyon ile tekstil atıksularından 1, 3 ve 5g NaCl/L elektrolit konsantrasyonlarının KOİ ve renk giderimine etkilerini inceledikleri çalışmaya göre 3g NaCl/L konsantrasyonunun optimum olduğunu rapor etmişlerdir. Ancak arıtılmış su deşarjı deniz veya okyanuslara yapılması ise 3g NaCl /L atıksuda yüksek tuzluluk oluşturması açıktır. Bu çalışmada eklenen en yüksek elektrolit miktarı 100 mg NaCl/L dir ve bu elektrolit konsantrasyonunda %60 KOİ ve %99.5 renk giderimi gerçekleşmiştir.

Fakat bu çalışmada pH 3 de hiç elektrolit ekmeden ham atıksuyun kendi elektrolit konsantrasyonunda bile %90 KOİ ve % 99.5 renk giderimi gerçekleşmiştir. Elektrolit konsantrasyonu değişimine bağlı olarak renk ve KOİ giderim verimleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.5’da verilmiştir.



Şekil 4. 5. Elektrolit konsantrasyonu ile KOİ giderim verimleri değişimi

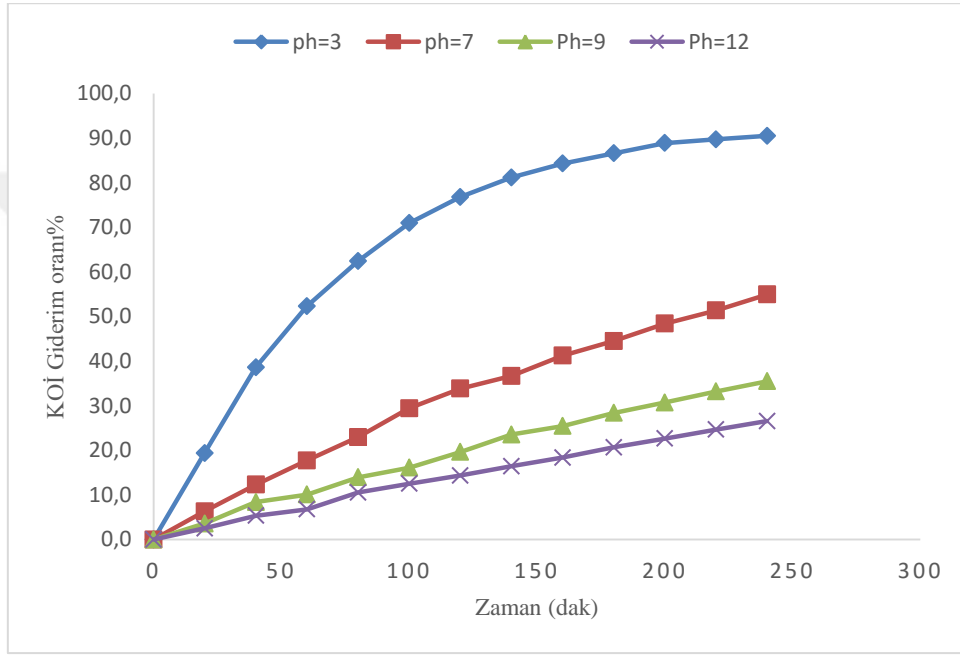


Şekil 4. 6.Elektrolit konsantrasyonu ile renk giderimi değişimi

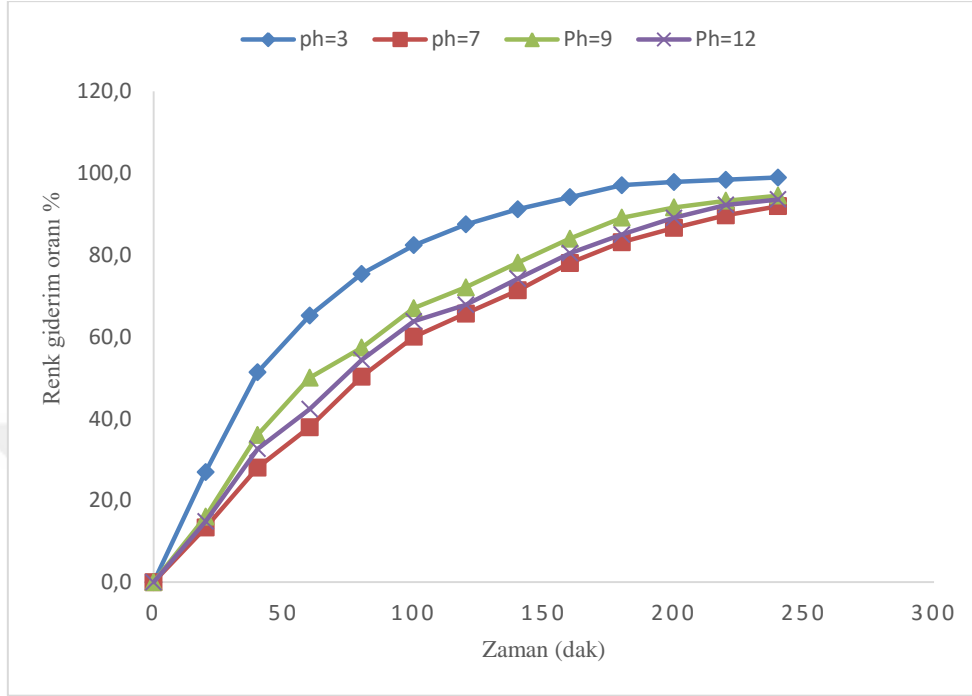
#### 4.2.5. pH değerinin KOİ ve renk giderimine etkisi

Daha önce tanımlanan şartlarda (10v akım yoğunluğu, 1cm elektrotlar arası mesafe ve ham atıksuyun elektrolit konsantrasyonu değiştirilmeden) 3, 7, 9 ve 12 olarak değiştirilen pH değerlerinde KOİ ve renk giderim verimleri incelenmiştir. Literatürde elektrokimyasal oksidasyonla en yüksek KOİ ve renk giderimi için asidik şartların (Morsi ve ark., 2011, pH 2-3, Radhal ve ark., 2009, pH 1-3) uygun olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada da, Şekil 4.7 ve 4.8’da görüldüğü gibi hem KOİ hemde renk için en yüksek giderimler pH 3 değerinde gerçekleşmiştir. Burada aslında tüm değişkenler için zamana karşı renk giderimleri exponensiyel, KOİ giderimleri ise lineer sayılabilecek bir şekilde artarken pH 3 değerinde yapılan KOİ gideriminin zamana karşı exponensiyel olarak artması (Şekil 4.7) dikkat çekici bir husus olarak ortaya çıkmıştır. Genellikle alkali olan tekstil endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon ile arıtımında atıksu pH değerinin 3 civarına indirilmesi,

arıtıldıktan sonra deşarj edilebilmesi için tekrar nötür civarına yükseltilmesinin mi yoksa yüksek akım yoğunluğu, yüksek eletrolit konsantrasyonu ve daha uzun reaksiyon sürelerinin mi tercih edilmesi gerektiği, çevresel hassasiyetler ve maliyetler dikakate alınarak belirlenmelidir.



Şekil 4. 7. pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi



Şekil 4. 8.pH değerleri ile KOİ giderimi değişimi

### 4.3. Elektrokimyasal oksidasyon ile KOİ ve renk giderim hızları

Reaksiyon hızı birim zamanda dönüşen madde miktarı olarak tanımlanır. Reaksiyon hızlarının belirtilmesinde derece terimi kullanılır. Derece terimi, dönüşen madde konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisi ile ilgili bir ölçüt olarak tanımlanabilir. Reaksiyon hızı ile dönüşen madde konsantrasyonunu ilişkilendiren değer (k) hız sabiti olarak tanımlanır. Hız sabitinin birimi ise reaksiyon hızının derecesine bağlıdır. Hız sabitinin değeri reaksiyonun niteliğine katalizör kullanımına ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermesi çok iyi bilinmektedir. Ancak bazı reaksiyonlar için farklı başlangıç konantrasyonları, reaksiyon yürürken belirli bir zaman sonra madde konsantrasyonundaki değişim gibi durumlar hız sabiti değerinin değişmesine sebep olabilir. Hatta reaksiyon ilerlerken belirli bir süreden sonra reaksiyon derecesi bile değişebilir. Bundan dolayı reaktör boyutlarının belirlenmesindeki en temel parametrelerden olan reaksiyon dereceleri ve hız sabiti değerlerinin sınırları iyi tanımlanmış sistemler için belirlenmesinin önemli olduğu düşünülmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada elektrokimyasal oksidasyon ile KOİ ve renk giderimine etkilerinin belirlenmeye çalışıldığı, akım yoğunluğu, elektrotlar arası mesafe, pH ve elektrolit konsantrasyonu gibi değişkenlerin her biri için reaksiyon hız analizleri yapılarak hız sabitinin değerlerinin değişip değişmediği ve değişti ise nasıl bir değişim olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla tüm değişkenler için elde edilen veriler, aşağıda matematiksel eşitlikleri verilen sıfırıncı, birinci, ikinci derece, Elovich ve fractional power gibi bazı hız modellerine uygulanmıştır.

Sıfırinci derece

$$\text{Denklem: } \frac{dC}{dt} = -kC^0$$

$$\text{Lineer formu: } C_t = -k t + C_0$$

$$\text{Parametreler: } C_t, t$$

Birinci derece

$$\text{Denklem: } \frac{dC}{dt} = -kC^1$$

$$\text{Lineer formu: } \ln C_t = -k t + \ln C_0$$

$$\text{Parametreler: } \ln C_t, t$$

İkinci derece

$$\text{Denklem: } \frac{dC}{dt} = -kC^2$$

$$\text{Lineer formu: } \frac{1}{C_t} = -k t + \frac{1}{C_0}$$

$$\text{Parametreler: } \frac{1}{C_t}, t$$

Elovich

$$\text{Denklem: } C_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta \cdot t)$$

$$\text{Lineer formu: } C_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln(t)$$

$$\text{Parametreler: } C_t, \ln(t)$$

Fractional Power

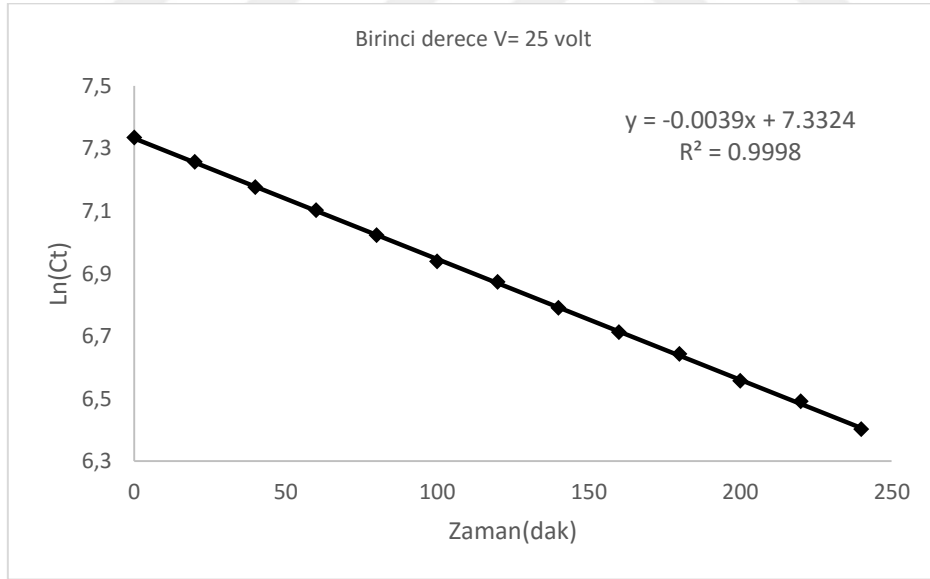
$$\text{Denklem: } C_t = k \cdot t^v$$

$$\text{Lineer formu: } \ln(C_t) = v \cdot \ln(t) + \ln(k)$$

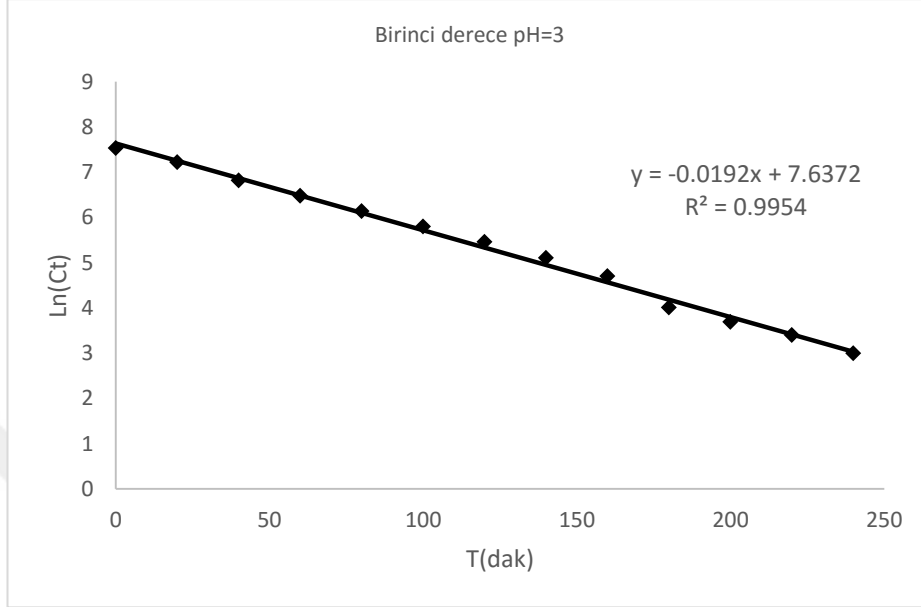
$$\text{Parametreler: } \ln(C_t), \ln(t)$$

#### 4.3.1. KOİ giderim hızları

KOİ giderim hızları için dört değişkene bağlı 240 dakikalık elektrooksidasyon işleminden elde edilen veriler incelendiğinde ilginç bir husus ortaya çıkmıştır. %60 lık giderim verimlerinin altında reaksiyon hızının sıfır, bir ve ikinci dereceye uygun olduğu belirlenmiştir. Sadece 25v akım yoğunluğu ve pH 3 değerinde gerçekleşen reaksiyonlarda hız sıfır ve ikinci dereceden sarmış ve birinci dereceden gerçekleşmiştir. Bundan dolayı bu çalışmada sadece 25v ve pH 3 de elde edilen verilere ait reaksiyon hızları verilmiştir. Şekil 4.9 ve 4.10' da grafiklerin denklemlerinde görüldüğü gibi bu çalışmada uygulanan en yüksek akım yoğunluğu olan 25v da hız sabitinin (k) değeri  $0,0039 \text{ s}^{-1}$  iken, pH 3 de hız sabiti değeri  $0,0192\text{s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 9. 25v akım yoğunluğu için birinci derece KOİ giderim kinetiği



Şekil 4.10. pH 3 birinci dereceden KOİ giderim kinetiği

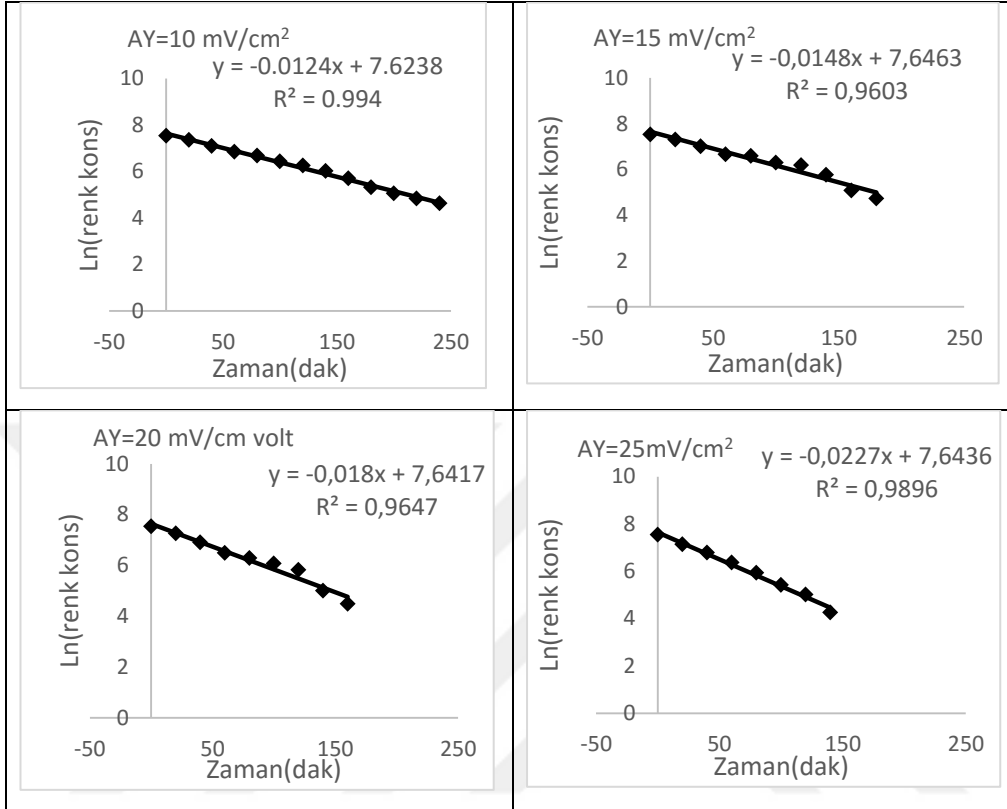
#### 4.3.2. Renk giderim hızları

Daha önce tanımlandığı gibi toplam 240 dakika reaksiyon süresince dört değişkenin uygulandığı şartlarda zamana karşı ölçülen renk giderim verilerine göre reaksiyon hızları belirlenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon ile renk giderim hızları tüm koşullarda en yüksek oranda birinci dereceye uymaktadır. Literatür incelemelerine göre elektrokimyasal oksidasyon ile renk giderim hızları ve hatta organik madde giderim hızları çoğunlukla birinci derece olarak gerçekleşmiştir. (Maljaei ve ark., 2009). Bundan dolayı bu kısımda sadece birinci derece reaksiyon hızları değerlendirilmiştir. Ancak diğer hız modelleri için yapılan hız analizlerine ait grafikler ve denklemleri ek olarak verilmiştir.

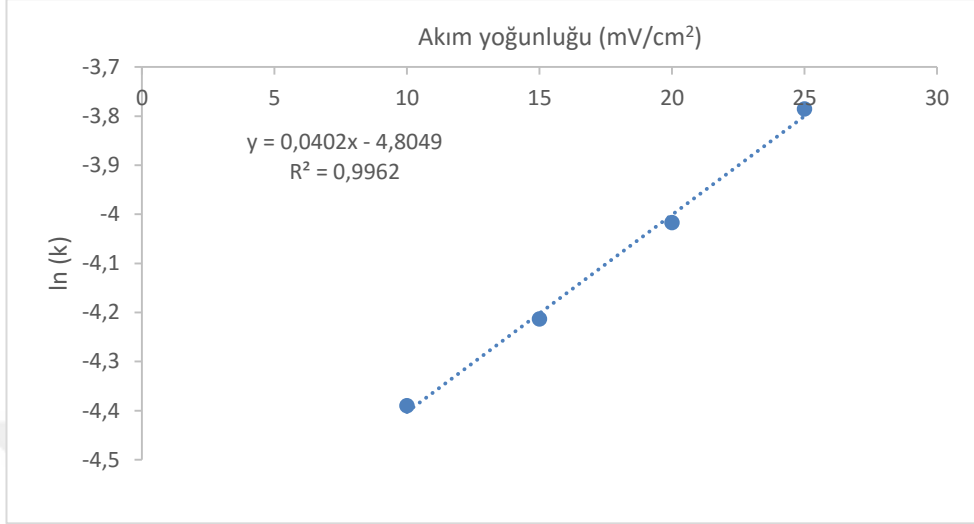
##### 4.3.2.1. Renk giderim hızına akım yoğunluğunun etkisi

Uygulanan akım yoğunluklarının tamamında renk giderim hızı birinci dereceden gerçekleşmiştir. Hız sabiti k'nın değeri 10, 15, 20 ve 25v için sırası ile 0.0124, 0.0148, 0,0180 ve 0.0227  $\text{dak}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

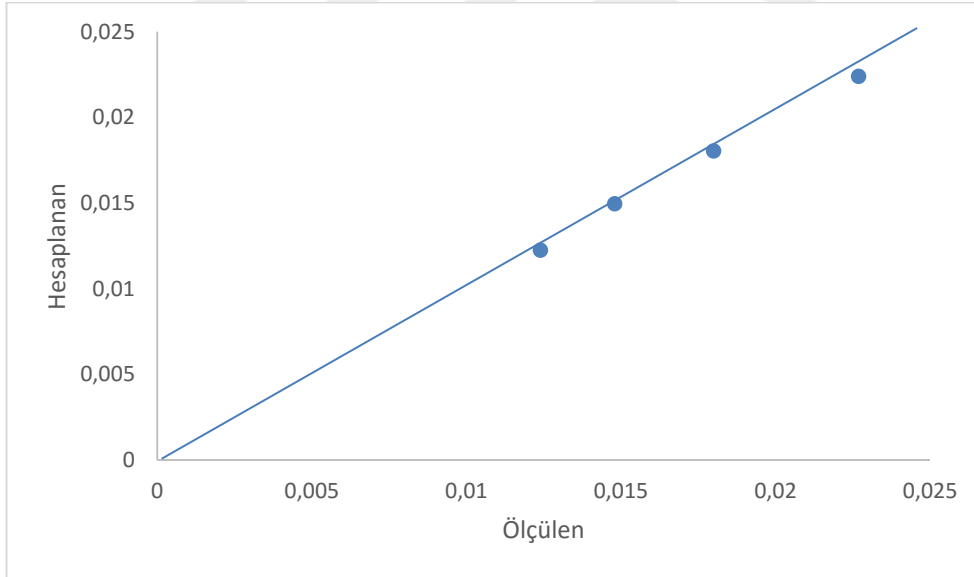
Şekil 4.11’da verilen reaksiyon hız grafiklerinden de görüldüğü gibi akım yoğunluğu hız derecesini değiştirmese de hız sabiti değerini değiştirmektedir. Halbuki katalizör kullanımı ve sıcaklık değişimi ile hız sabiti değerinin değiştiği çok iyi bilinir ve reaksiyon hızı, iyonlaşma ve çözünürlük gibi reaksiyon dengeleri için belirlenen katsayılar belirli bir sıcaklık değeri için geçerlidir. Bu tip katsayıların sıcaklığa bağlı değişimleri Arrhenius eşitliği veya çok yaygın kullanılan reaksiyonlar için geliştirilen ampirik ifadeler ile hesaplanır. Her bir reaksiyon için ilgili katsayıları değiştirecek tüm faktörlerin belirlenmesi pek mümkün olmamakla birlikte gerekli de değildir. Ancak büyük ölçekte kullanılma potansiyeli olan reaksiyonları direkt olarak etkileyen değişkenlerin reaksiyon hız sabitlerini ne ölçüde etkilediğinin belirlenmesinin önemli olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada uygulanan yoğunluğu ile değişen hız sabiti değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik ve rekreasyon denklemi Şekil 4.12’ da verilmiştir.



Şekil 4. 11. Akım yoğunluğunun birinci derece renk giderim kinetiğine etkisi



Şekil 4. 12. Akım yoğunluğu ile hız sabiti değerlerinin değişim ilişkisi



Şekil 4. 13. Farklı akım yoğunluklarında ölçülen ile hesaplanan hız sabitlerinin karşılaştırılması

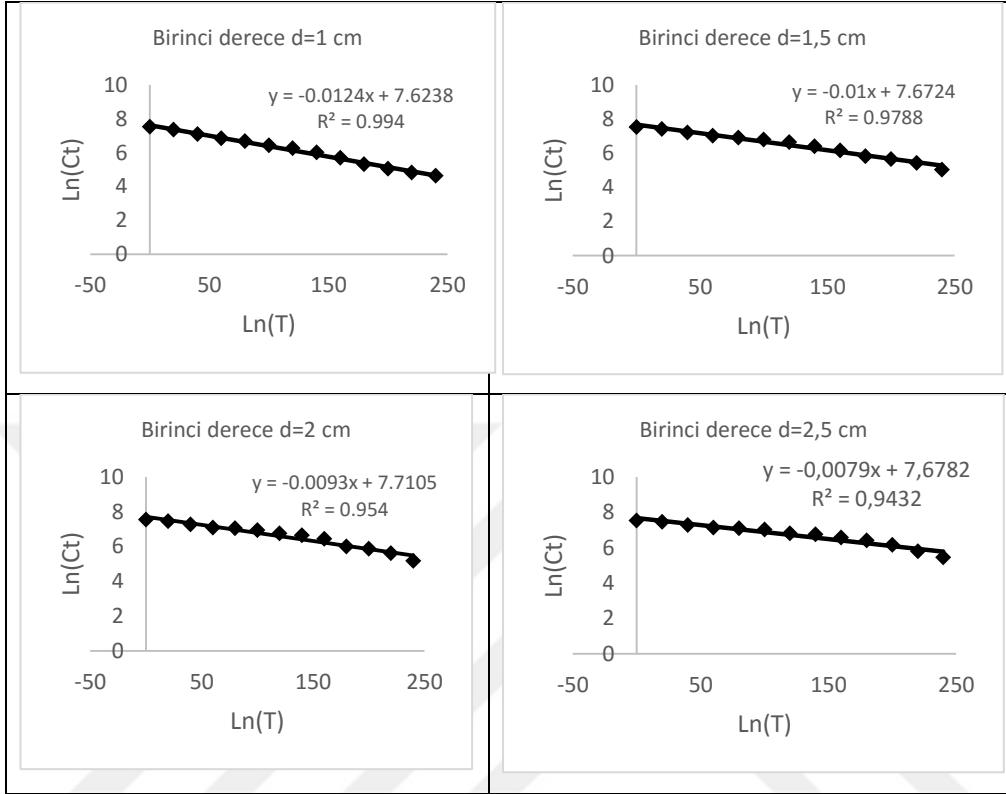
Bir reaksiyon için belirlenen hız sabitinin değeri o reaksiyonun ne kadar sürede ne oranda gerçekleşebileceğini ve dolayısı ile dönüşecek madde miktarını bulunduran medya hacminin belirlenmesinde temel parametredir. Bundan dolayı bu çalışmada hız sabiti değerlerinin değişimi arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.12'deki grafikten de görüldüğü gibi akım yoğunluğu ile hız sabiti yarı logaritmik olarak değişmektedir ve aşağıda verilen rekreasyon denklemi ile ifade edilmiştir.

$$k = 0.0082 e^{0.0402 * (DC)}$$

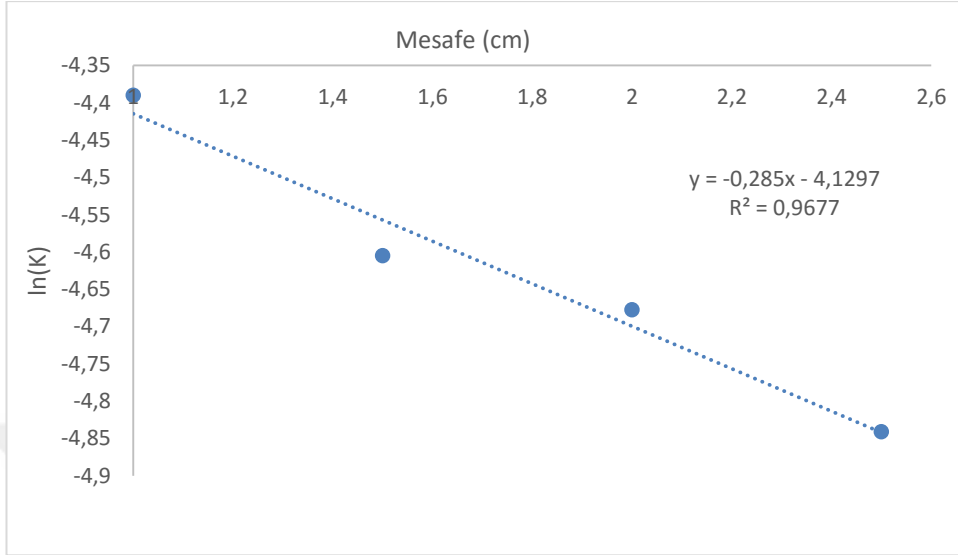
#### 4.3.2.2. Renk giderim hızına elektrotlar arası mesafenin etkisi

Elektrotlar arası mesafenin değişimi ile reaksiyon derecesi değişmezken hız sabiti değerleri mesafe artışı ile yarı logaritmik olarak azalmaktadır. Şekil 4.14' da verilen grafikler ve denklemlerinden görüldüğü gibi birinci derece hız sabitleri 1, 1.5, 2 ve 2.5 cm elektrot mesafeleri için sırası ile 0,0124, 0,01, 0,0093 ve 0,0079 olarak tesbit edilmiştir. Elektrotlar arası mesafeye göre hız sabiti değerindeki değişim maksimum %35 olmuştur. Hız sabiti değerlerindeki değişim akım yoğunluğuna bağlı değişime göre az olsada anlamlı bir miktar olduğu düşünülmektedir. Bundan dolayı değişen değerler arasındaki ilişki ve rekreasyon denklemi Şekil 4.14' daki yarı logaritmik grafiğe gösterilmiştir. Şekil 4.16' da ise ölçülen ve aşağıda verilen rekreasyon denklemi ile hesaplanan hız değerleri karşılaştırılması görülmektedir.

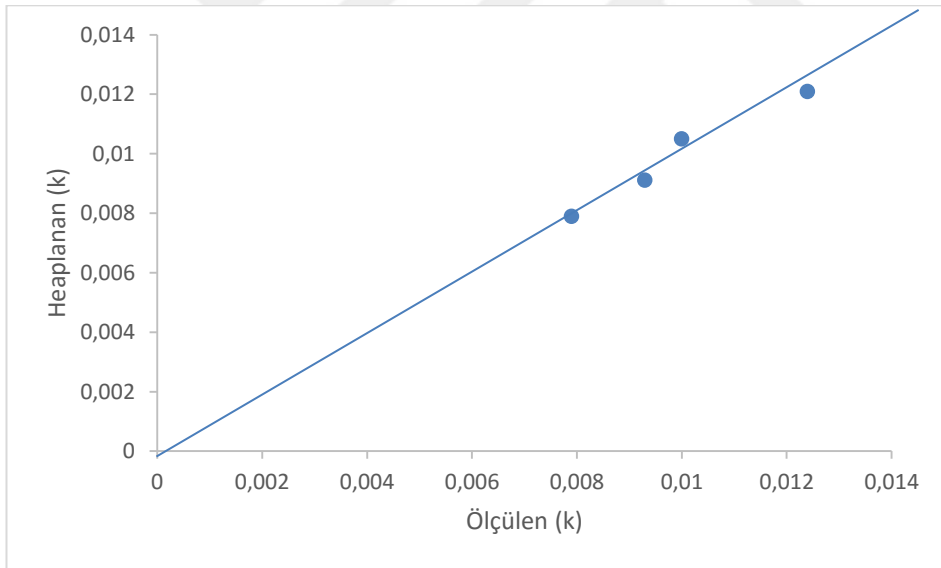
$$k = 0.0016 e^{-0.285*(D)}$$



Şekil 4. 14. Elektrotlar arası mesafe birinci derece renk giderim kinetiğine etkisi



Şekil 4. 15. Elektrotlar arası mesafe ile hız sabiti değerlerinin değişim ilişkisi

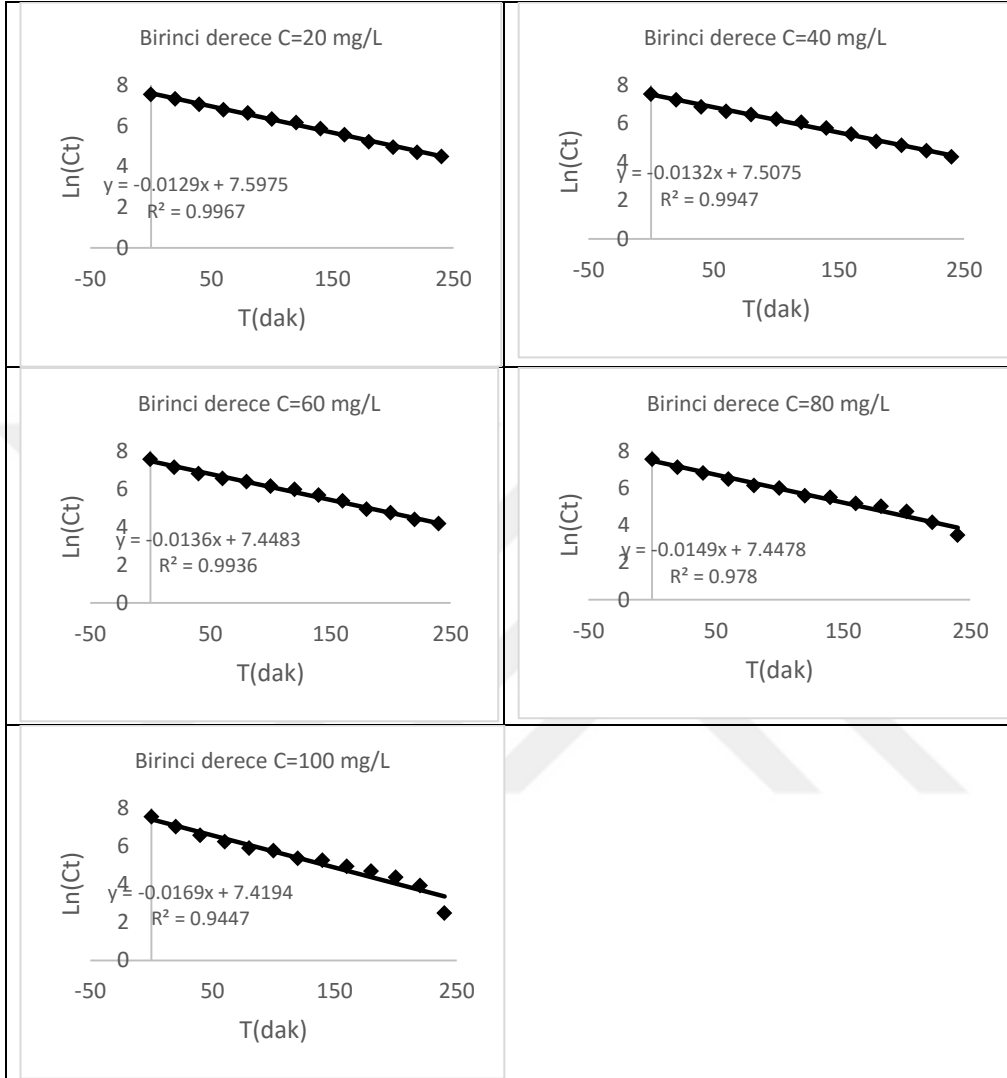


Şekil 4. 16. Elektrotlar arası mesafelerinde ölçülen ve hesaplanan hız sabitlerinin karşılaştırılması.

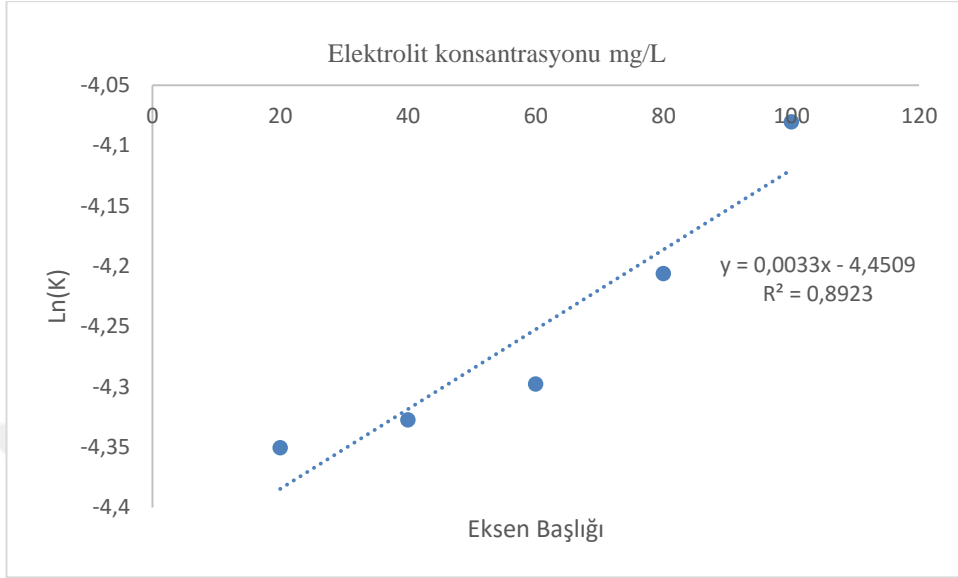
**4.3.2.3. Renk giderim hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi**

Elektrolit konsantrasyonu değiştirilmesi ile reaksiyon derecesi değişmemesine rağmen hız sabiti (K) değerleri elektrolit konsantrasyonu artışı ile yarı logaritmik olarak artmaktadır . Şekil 4.17' da verilen grafikler ve denklemlerinden görüldüğü gibi birinci derece hız sabitleri 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L elektrolit konsantrasyonu için sırası ile 0,0129, 0,0132, 0,0136, 0,0149 ve 0,0169 olarak tesbit edilmiştir. Elektrolit konsantrasyonuna göre hız sabiti değerindeki değişim maksimum %24 olmuştur. Hız sabiti değerlerindeki değişim elektrolit konsantrasyonuna bağlı değişime göre az olsada anlamlı bir miktar olduğu düşünülmektedir. Bundan dolayı değişen değerler arasındaki ilişki ve rekreasyon denklemi Şekil 4.18' daki yarı logaritmik grafiğe gösterilmiştir. Şekil 4.19' da ise ölçülen ve aşağıda verilen rekreasyon denklemi ile hesaplanan hız değerleri karşılaştırılması görülmektedir.

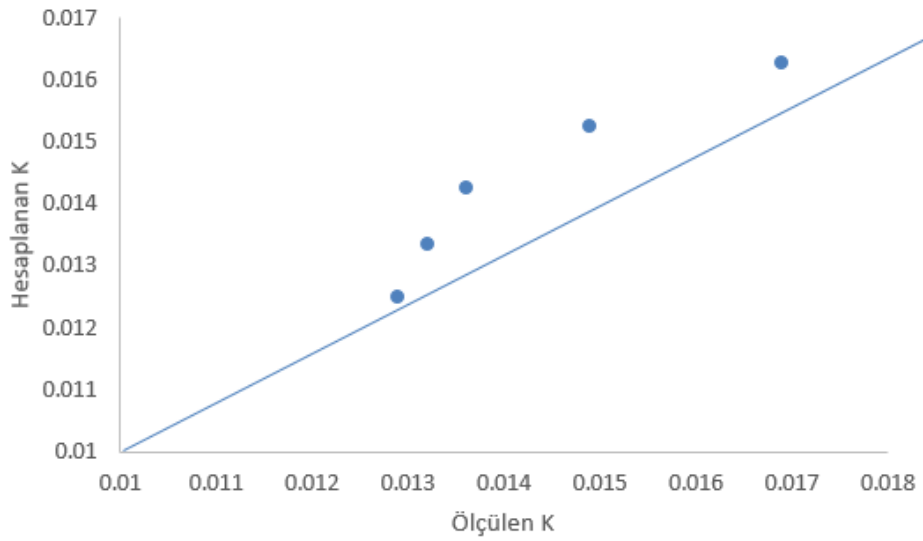
$$k = 0.0117 e^{0,0033*(C_t)}$$



Şekil 4. 17. Elektrolit konsantrasyonu birinci derece renk giderim kinetiğine etkisi



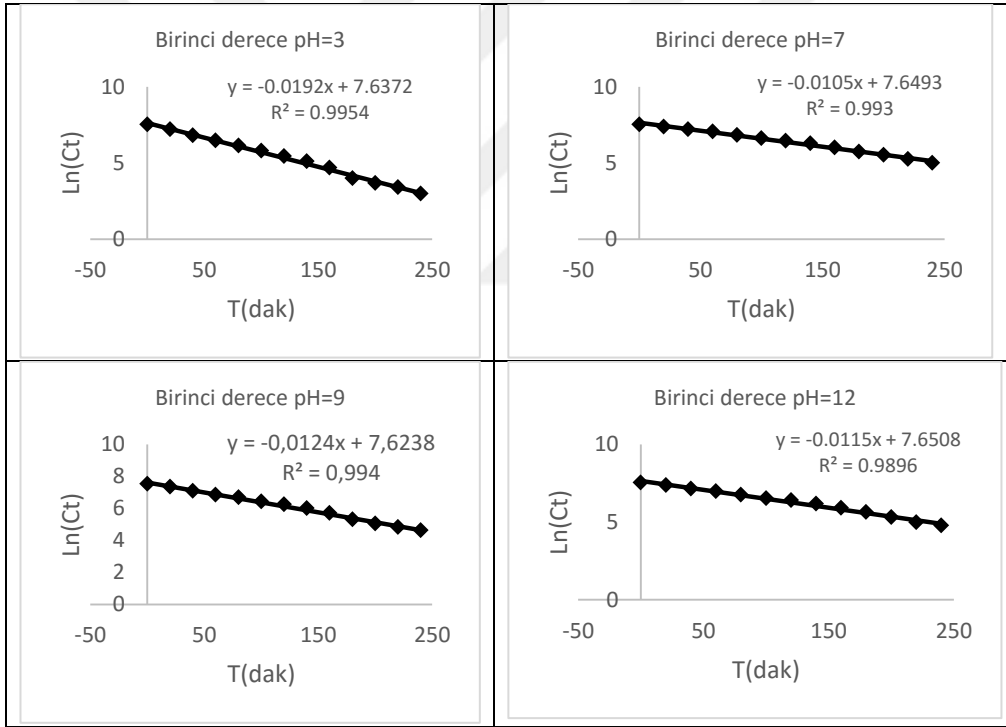
Şekil 4. 18. Elektrolit konsantrasyonu ile hız sabiti değerlerinin değişim ilişkisi



Şekil 4. 19. Elektrolit konsantrasyonunda ölçülen ve hesaplanan hız sabitlerinin karşılaştırılması.

**4.3.2.4. Renk giderim hızına başlangıç pH değerleri etkisi**

PH değerleri değişimi ile reaksiyon derecesi değişmezken hız sabiti değerleri ortamın pH değerlerine göre değişmiştir. Şekil 4.20' da verilen grafikler ve denklemlerinden görüldüğü gibi birinci derece hız sabitleri 3, 7, 9 ve 12 pH değerleri için sırası ile 0,0192, 0,0105, 0,0124 ve 0,0115 olarak tesbit edilmiştir. Hız sabiti değerlerine bakıldığında en büyük değer asidik ortam için gerçekleşmiştir. Ona bağlı olarak renk giderimi için asidik ortam ideal olduğunu anlanabilir.



Şekil 4. 20. PH değerleri birinci derece renk giderim kinetiğine etkisi

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu artması KOİ ve renk giderimini artırmıştır.

Elektrotlar arası mesafe artışı KOİ ve renk giderimini azaltmıştır. En yüksek KOİ ve renk giderimi, pH 3 değerinde gerçekleşmiştir.

Farklı akım yoğunluğu, elektrotlar arası mesafe, elektrolit konsantrasyonu ve pH değerleri ile gerçekleşen reaksiyonların tümü birinci derece kinetik modeline uygunluk

göstermiştir ( $R^2 > 0.99$ ).

Tüm değişkenler hız sabiti K'nin sayısal değerlerini değişmesine sebep olmuştur.

Hız sabiti K'nin değerindeki değişimler yarı logaritmik bir değişim göstermiştir. Tekstil atıksularında organik maddelerin parçalanması için asidik ortamın daha uygun olduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler kinetik modellere uygulanmıştır. Kinetik çalışmaların sonucuna göre tekstil atıksularında renk ve KOİ giderimi birinci derece reaksiyon tepkimesine göre gerçekleşmektedir ( $R^2 > 0,95$ ).



,

## KAYNAKLAR

- Kaili, S., Helan, X., Lan, X., Kongliang, X., Yiqi, Y., 2017, Cellulose Nanocrystal-Reinforced Keratin Bioadsorbent For Effective Removal Of Dyes From Aqueous Solution. *Bioresource Technology*, 232:254–262.
- Bao, Y. G., Qin, Y. Y., Yan, W., Wei, Z. Z., 2007. Color Removal From Dye Containing Wastewater by Magnesium Chloride. *Journal of Environmental Management* 82:167–172.
- Bhaskar, R.G., Thalamadai, K.M., Latha, S.S., Parvathy, S., Prabhakar, S., 2008. Treatment of Wastewater from Synthetic Textile Industry by Electrocoagulation- Electrooxidation,” *J. Chemical Engineering* 144:51-58.
- Radha, K.V., Sridevi, V., Kalaivani, K., 2008. Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. *Bioresource Technology* 100:987-990.
- Akshaya, K.V., Rajesh, R.D., Puspendu, B., 2012. A Review On Chemical Coagulation/Flocculation Technologies For Removal Of Colour From Textile Wastewaters. *Journal of Environmental Management* 93:154-168.
- Sureyya, M., Deniz, K., Tugba, O., 2004. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using fenton’s oxidation process, *J. chemosphere* 54: 435-441.
- Xu, X.R., Li, H.B., Wang, W.H., and Gu, J.D., 2005. Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. *Chemosphere* 59:893-898.
- Zou, X., Zhi, Y., Chen, X., Jin, H., Wang, L., Jiang, Y., 2010. Mesenchymal stem cell seeded knitted silk sling for the treatment of stress urinary incontinence. *Biomaterials* 31: 4872–4879.
- Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A., 2003. Comparison Of Optimised Isotherm Models For Basic Dye Adsorption By Kudzu. *Bioresour. Technol.* 88: 143–152.

- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., 2002. Use Of Cellulose-Based Wastes For Adsorption Of Dyes From Aqueous Solutions. *J. Hazard.Mater.* B92: 263–274.
- Atun, G., Hisarlı, G., 2003. Adsorption Of Carminic Acid, A Dye Onto Glass Powder. *Chem. Eng. J.* 95: 241–249
- Arıcı, Y., 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyar Maddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi, Yük. Lis. Tezi, İtü Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.
- Aseel, M. A., Abbas, N. A., Ayad, F. A., 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry* (2017) 10:S3381–S3393.
- Aysha, W., M.Ali, A., 2016. Adsorption of Textile Dye onto Modified Immobilized Activated Alumina. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences.* 20:26–31
- Lı T., Guthrie J.T., 2010. Colour Removal From Aqueous Solutions Of Metal-Complex Azo Dyes Using Bacterial Cells Of Shewanella Strain J18 143. *Bioresource Technology*, 101:4291-4295.
- Meriç M., Kaptan D., Ölmez T., 2004. Color And Cod Removal From Wastewater Containing Reactive Black 5 Using Fenton's Oxidation Process. *Chemosphere*, 54,:435-441.
- Churchley, JH., 1994. Removal Of Dye Wastewater Color From Sewage Effluent-The Use Of Full-Scale Ozone Plant. *Water Sci Technol.* 30(3): 275.
- Talarposhti, M.A., Donnelly,T., and Andersonm, G.K., 2001. Colour Removal from a Simulated Dye Wastewater Using a Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor. *Wat. Res.* Vol. 35:425-432.
- Sarioğlu, M., Dean, C.,1998. Tekstil atıksularından renk giderimi için UASB (Yukarı akışlı çamur yatağı) reaktörünün kullanılması örneği. İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 37-42.

- Sen, S., Demirel, G.N., 2003. Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater With a Fluidized Bed Reactor. *Water Research* 37:1868–1878.
- Kapdan, I.K., Oztekin, R., 2003. Decolorization of Textile Dyestuff Reactive Orange 16 in Fed-Batch Reactor Under Anaerobic Condition. *Enzyme and Microbial Technology* 33:231–235.
- Manu, B., and Chuadhari, S., 2002. Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater Containing Azo Dye. *Bioresource Technology* 82:225-231.
- Vandevivere, P.C., Bianchi, P., and Verstraete, W., 1998. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry : Review of Emerging Technologies. *J.Chem .Technol.Biotechnol.*72:289-302.
- Porter, J. J., and Snider, E. H., 1976. Long-term biodegradability of textile chemicals. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 48:2198-210.
- Gonzalez, S., Petrovic, M., Radetic, M., Jovancic, P., Ilic, V., and Barcelo, D., 2008. Characterization and quantitative analysis of surfactants in textile wastewater by liquid chromatography/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom.*22:1445-54.
- Willmott, N., Guthrie, J., and Nelson, G., 1998. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114: 38-41.
- Grau, P., 1991. Textile Industry Wastewaters treatment. *Water Science and Technology*. 24: 97-103.
- Pagga, U. and Brown, D., 1986. The Degradation of Dyestuffs: Part II Behavior of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Test, *Chemosphere* 15:479-491.
- Robinson T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77: 247-255.

- Machenbach, I.,1998. Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment. Membrane Technology. 96: 7-11.
- Rozzi, A., Antonelli, M., and Arcari, M., 1999. Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents for Direct Reuse. Water Science and Technology. 40:409-416.
- Socha, K., 1991. Treatment of Textile Effluents, Textile Month, 12:52-56.
- Kang, S.F., and Chang, H.M., 1997. Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent, Water Science and Technology, 36: 215-222.
- Sewekow, U., 1993. Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron (II) Sulphate. Melliand Textilberichte, 74: 153-156.
- Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G., 1995. A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, Textile Chemist and Colorist. 28:31-37.
- Wu, J. and Wang, T. (2001) Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, Water Research, 35(4), 1093-1099.
- Slokar, Y. M., and Marechal, A.M.L., 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. Dyes and Pigments, 37:335-356.
- Karcher, S., Kornmüller, A., and Jekel, M., 1999. Removal of Reactive Dyes by Sorption/Complexation with Cucurbituril. Water Science and Technology, 40: 425-433.
- Uğurlu M., Gürses A., Doğar Ç., Yalçın M., 2008. Theremoval of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. Journal of Environmental Management, 87:420-428.
- Güven, G., 2004. Peyniraltı Atıksuyunun Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- İlhan F., Kurt U., Apaydın Ö., Arslankaya E., ve Gönüllü M.T., 2007. Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları. Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, 3-3, İstanbul.

- Chmielewski A.G., and Urbański Migdal W ., 1997. "Separation Technologies for Metals recovery from Industrial Wastes". *Hydrometallurgy* 45: 333-344.
- Maljaei, A., Arami, M., and Mahmoodi, M., 2009. Decolorization and Aromatic Ring Degradation of Colored Textile Wastewater Using Indirect Electrochemical Oxidation Method. *Desalination* 249:1074-1078.
- Körbahti, K:B., Artut, K., 2010. Electrochemical Oil/Water Demulsification and Purification Of Bilge Water Using Pt/Ir Electrodes. *Desalination* 258:219-228.
- Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., and Motheo, A.J., 2008. Decolourisation of Real Textile Waste Using Electrochemical Techniques: Effect of Electrode Composition. *Journal of Hazardous Materials* 156:170–177.
- Senthilkumara, S., Bashab, C., Perumalsamy, M., and Prabhua, H.J., 2012. Electrochemical Oxidation And Aerobic Biodegradation With Isolated Bacterial Strains For Dye Wastewater: Combined And Integrated Approach. *Electrochimica Acta* 77:171– 178.
- Nordin<sup>1</sup>, N., Amir<sup>1</sup>, S.F.M., Riyanto.,Othman, M.R., 2013. Textile Industries Wastewater Treatment by Electrochemical Oxidation Technique Using Metal Plate. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8:11403 – 11415.
- Tan, B.H., Teng, T.T., and Omarm, A. K. M., 2000. Removal of Dyes and Industrial Dye Wastes by Magnesium Chloride. *Wat. Res.* Vol.2:597-601.
- Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K.,2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55:35–43.
- Golob, V. Vinde, A. and Simonic,M., 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments* 67:9-97.

- Papic, S., Koprivanac, N., Bozic, A.L., and Metes, A., 2004. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. *Dyes and Pigments* 62:291–298.
- Qin, B.Y., Yue, Y., Wang, Y., and Zhou, W.Z., 2007. Color Removal from Dye-Containing Wastewater by Magnesium Chloride. *Journal of Environmental Management* 82:167–172.
- Gao, B.Y., Wei, J.C., and Li, Q., 2007. Color removal from simulated dye water and actual textile wastewater using a composite coagulant prepared by polyferric chloride and polydimethyldiallylammonium chloride. *Separation and Purification Technology* 54:157–163.
- Kima, T.H., Park, C., Yang, J., Kima, S., 2004. Comparison Of Disperse and Reactive Dye Removals by Chemical Coagulation and Fenton Oxidation. *Journal of Hazardous Materials B* 112:95–103.
- Bechtold, T., Turcanu, A., Schrott, W., 2006. Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes. *Diamond & Related Materials* 15:1513–1519.
- Cameselle, C., Pazos, M., Sanroman, M.A., 2005. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up *Chemosphere* 60:1080–1086.
- Şahinkaya S., 2013. Cod And Color Removal From Synthetic Textile Wastewater By Ultrasound Assisted Electro-Fenton Oxidation Process. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 19:601-605.
- Zheng Y., Yu S., Shuai S., Zhou Q., Xheng Q., Liu M., Gao C., 2013. Color Removal And Cod Reduciton Of Biologically Treated Textile Effluent Through Submerged Filtration Using Hollow Fiber Nanofiltration Membrane. *Desalination*, 314:89-95.
- Işık M., Sponza D.T., 2008. Anaerobic/Aerobic Treatment Of A Simulated Textile Wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 60:64–72.

- Khouni I., Marrot B., Amar R.B., 2012. Treatment Of Reconstituted Textile Wastewater Containing A Reactive Dye In An Aerobic Sequencing Batch Reactor Using A Novel Bacterial Consortium, *Sep. Purif. Technol.* 87:110–119.
- Soares P.A., Silva T.F.C.V., Manenti D.R., Souza S.M.A.G.U., Boaventura R.A.R., Vilar V.J.P., 2014. Insights Into Real Cotton textile Dyeing Wastewater Treatment Using Solar Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21:932–945.
- Lopez-Lopez C., Marti'N-Pascual J., Marti'Nez-Toledo M.V., Gonza'Lezlo'Pez J., Hontoria E., Poyatos J.M., 2013. Effect Of The Operative Variables On The Treatment Of Wastewater Polluted With Phthalo Blue By H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Uv Process. *Water Air Soil Pollut.* 224:1–9.
- Sapawe N., Jalil A.A., Triwahyono S., 2013. One-Pot Electro-Synthesis Of ZrO<sub>2</sub>-ZnO/Hy Nanocomposite For Photocatalytic Decolorization Of Various Dye-Contaminants. *Chem. Eng. J.* 225:254–265.
- Mittal M., Sharma M., Pandey O.P., 2014. Uv-Visible Light Induced Photocatalytic Studies Of Cu Doped ZnO Nanoparticles Prepared By Coprecipitation Method. *Sol. Energy*, 110:386–397.
- Chiang L.C., Chang J.E., Wen T.C., 1995. Indirect Oxidation Effect In Electrochemical Oxidation Treatment Of Landfill Leachate. *Water Research*, 29(2):671-678.
- Israilides C.J., Vlyssides A.G., Mourafeti V.N., Karvouni G., 1997. Olive Oil Wastewater Treatment With The Use Of An Electrolysis System. *Bioresource Technology*, 61:163-170.
- Vlyssides, G. A., Karlis, P., Loizidou, M. Zorpas, A. And Arapoglou, D. (2001). Treatment Of Leachate From A Domestic Solid Waste Sanitary Landfill By An Electrolysis System. *Environmental Technology*, 22:1467-1476.

- Vlyssides G. A., Israelides J. C., 1997. Detoxification Of Tannery Waste Liquors With An Electrolysis System. *Environmental Pollution*, Vol. 97, No 1-2, 147-152.
- Vlyssides G. A., Loizidou M., Karlis K. P., Zorpas A. A., Papaioannou D., 1999. Electrochemical Oxidation Of A Textile Dye Wastewater Using A Pt/Ti Electrode. *Journal Of Hazardous Materials*, B70, 41-52.
- Gutierrez M.C., Crespi M., 1999. A Review Of Electrochemical Treatments For Colour Elimination. *J. Soc. Dyers Colourists*, 42-345.
- J.P. Lorimer, T.J. Mason, M. Plattes, S.S. Phull, D.J. Walton, 2001. Degradation Of Dye Effluent. *Pure Appl. Chem.*, 73 (12):1957-1968.

## ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında HALEP'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimi Halep'ta tamamladı. 2005 yılında başladığı Halep Üniversitesi, Teknikal Fakültesi- Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu ve 2013 yılında Çukurova Üniversitesinde Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Teknolojileri Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı



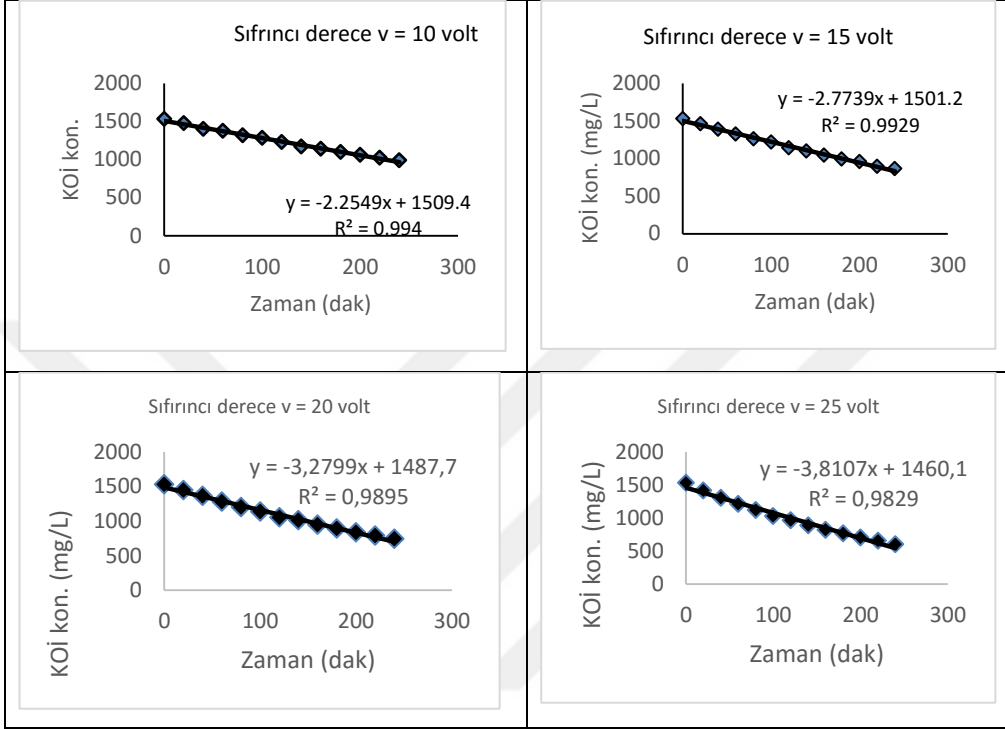


# **EKLER**

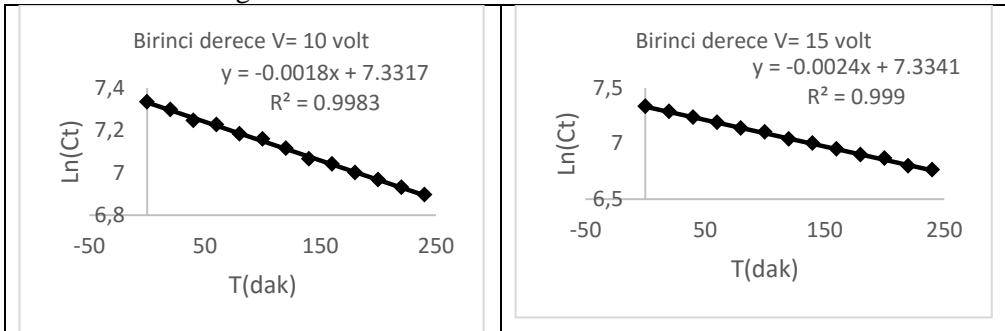


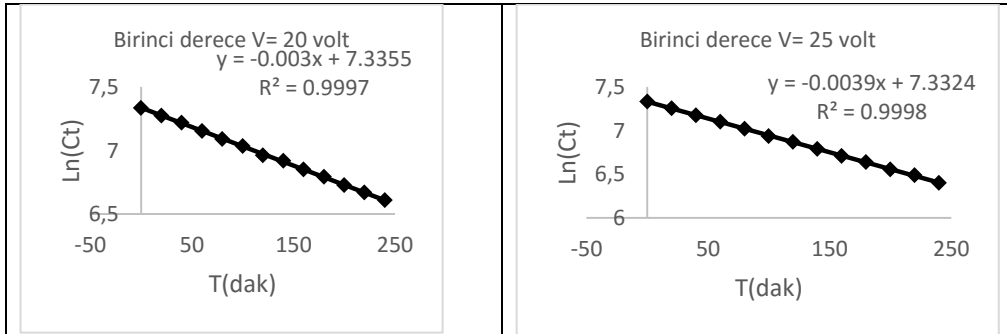
## A. Akım yoğunluğunun KOİ giderim kinetiklerine etkisi grafikleri

### A1. Sıfırıncı derece grafikleri

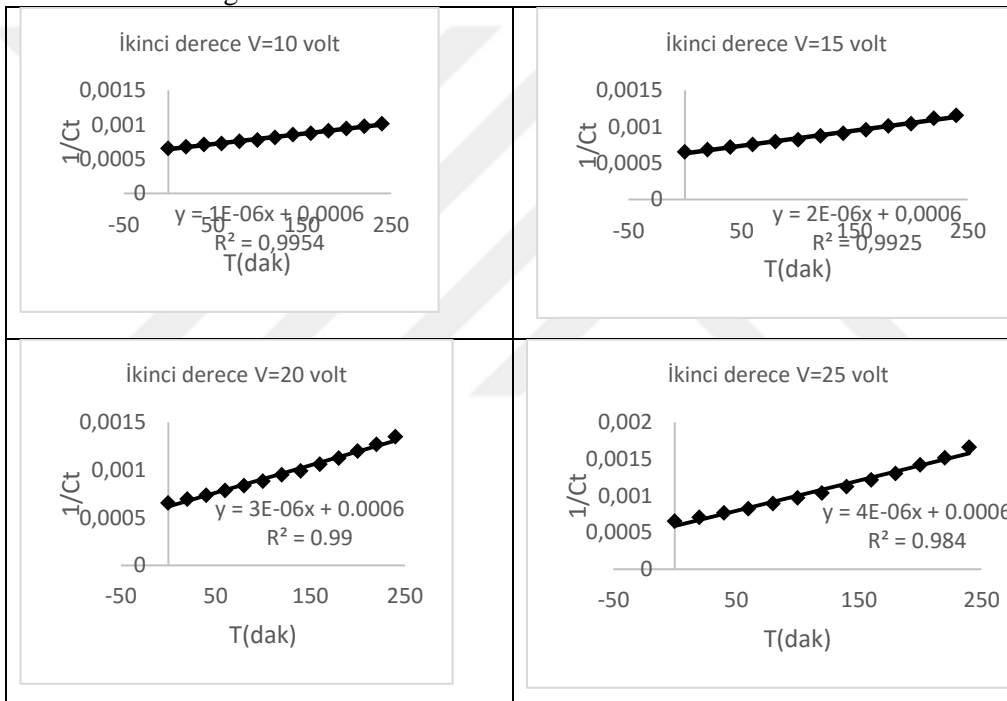


### A2. Birinci derece grafikleri

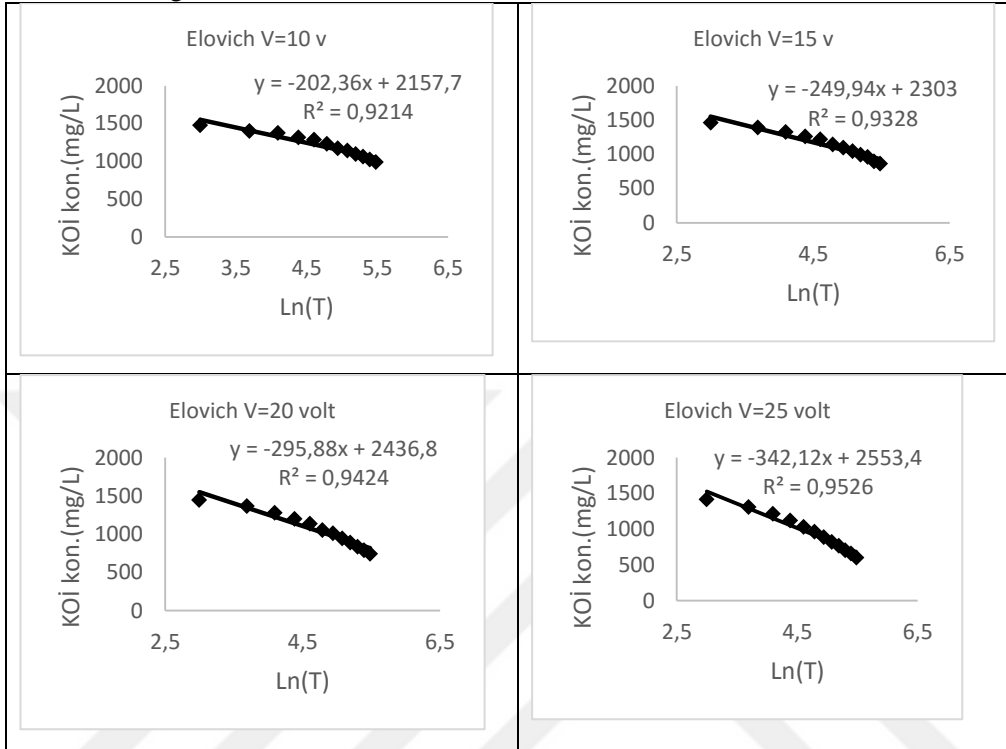




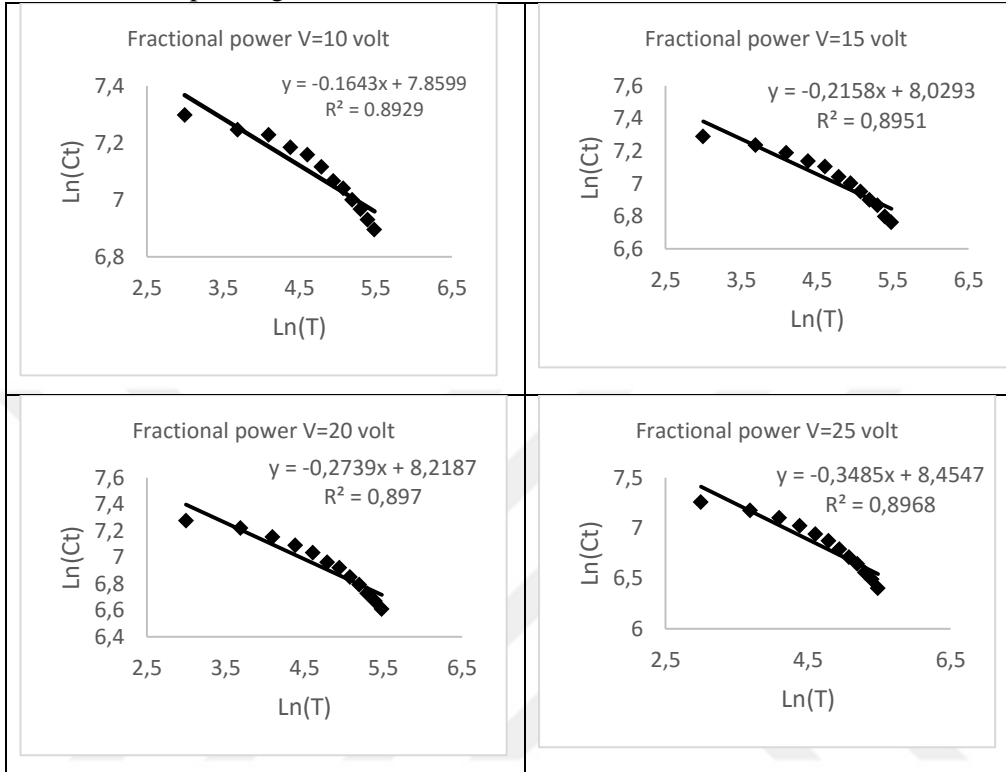
### A3. İkinci derece grafikeri



#### A4. Elovich grafikleri

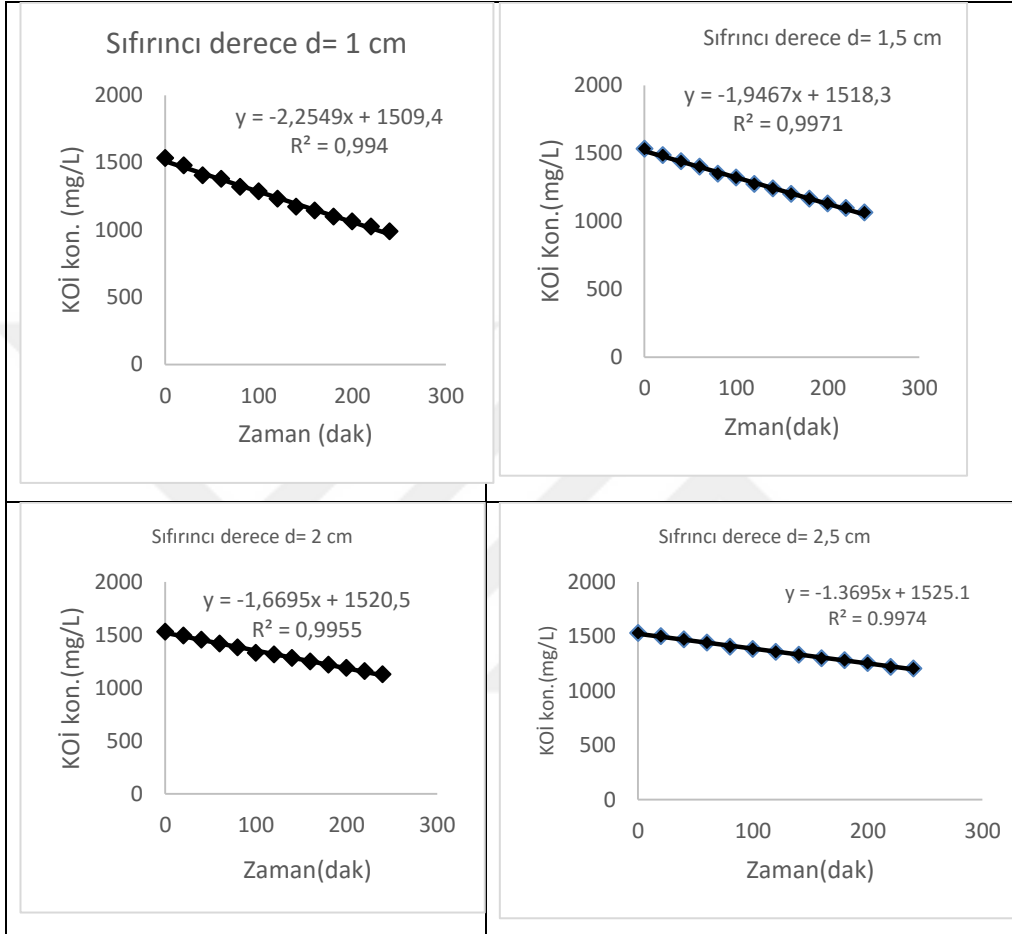


### A5.Fractional power grafikleri

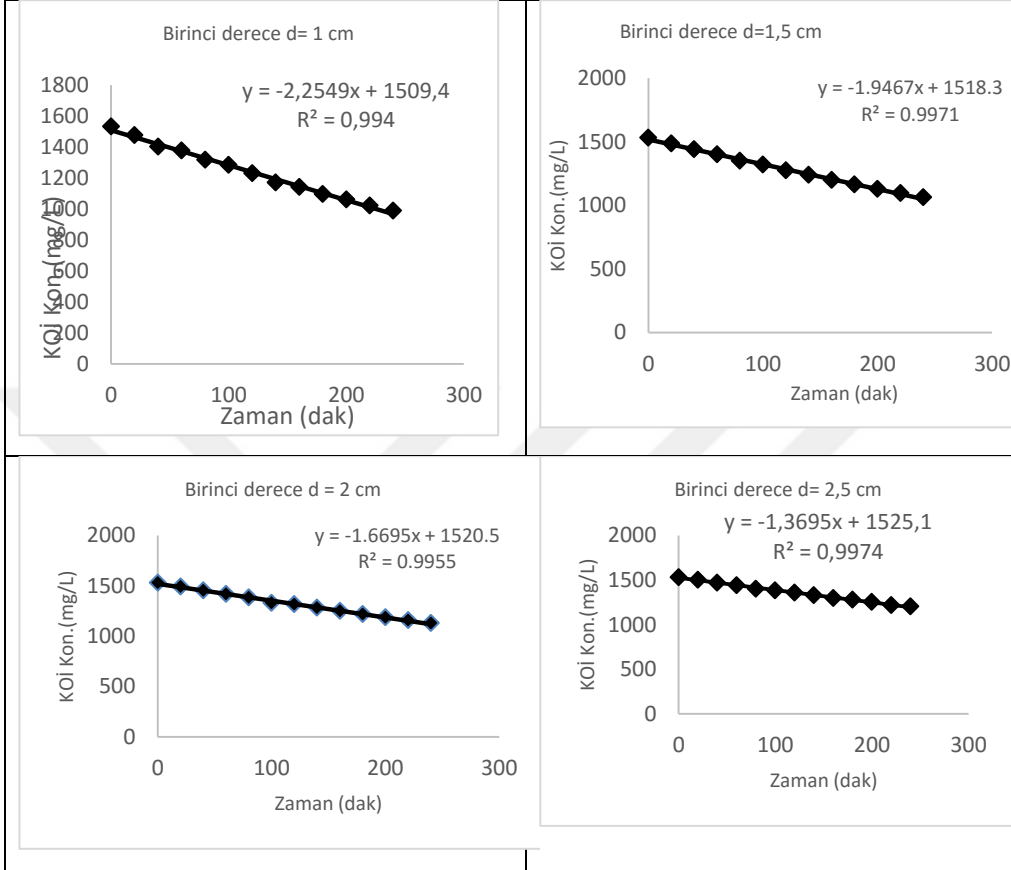


## B. Elektrot arası mesafenin KOİ giderim kinetiklerine etkisi grafikleri

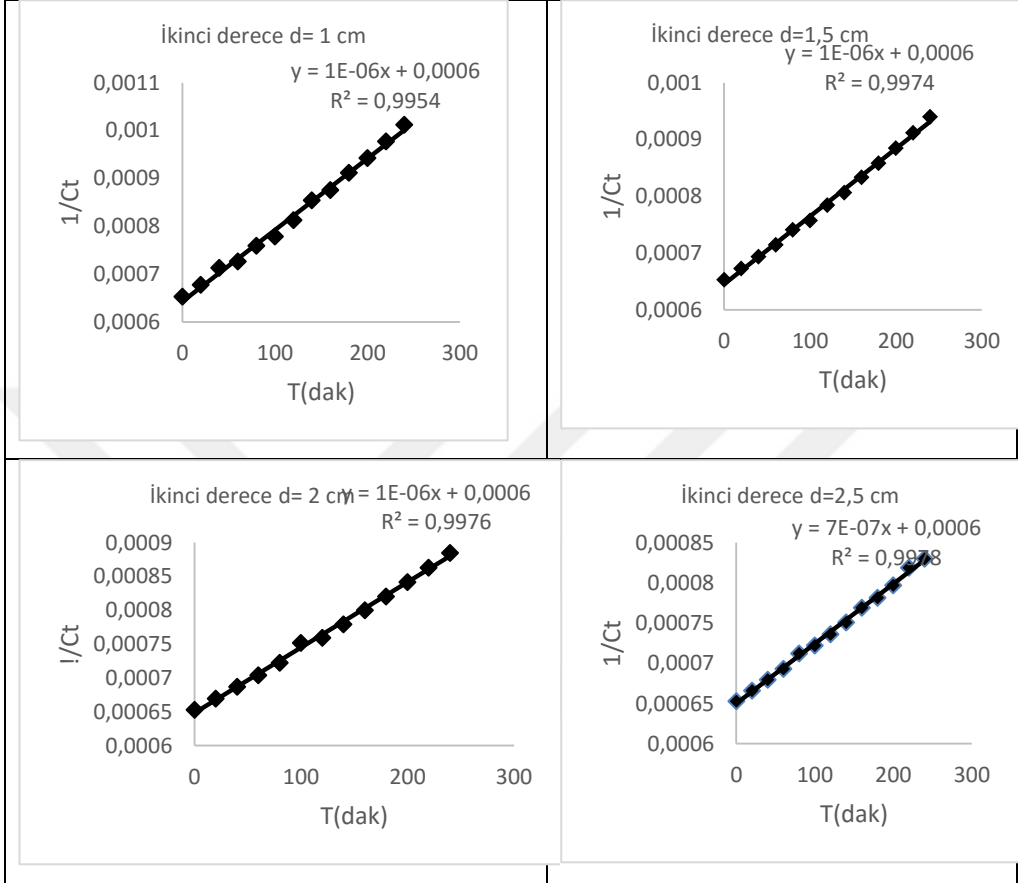
### B1. Sıfıncı derece



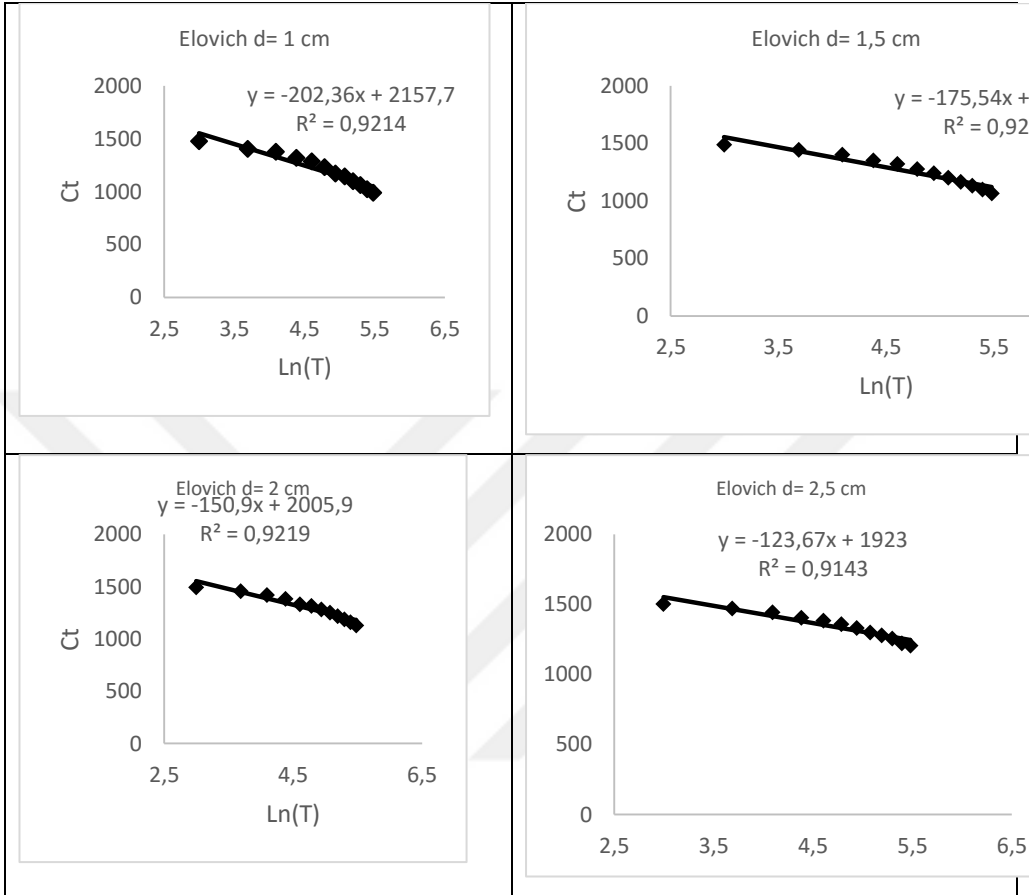
## B2. Birinci derece



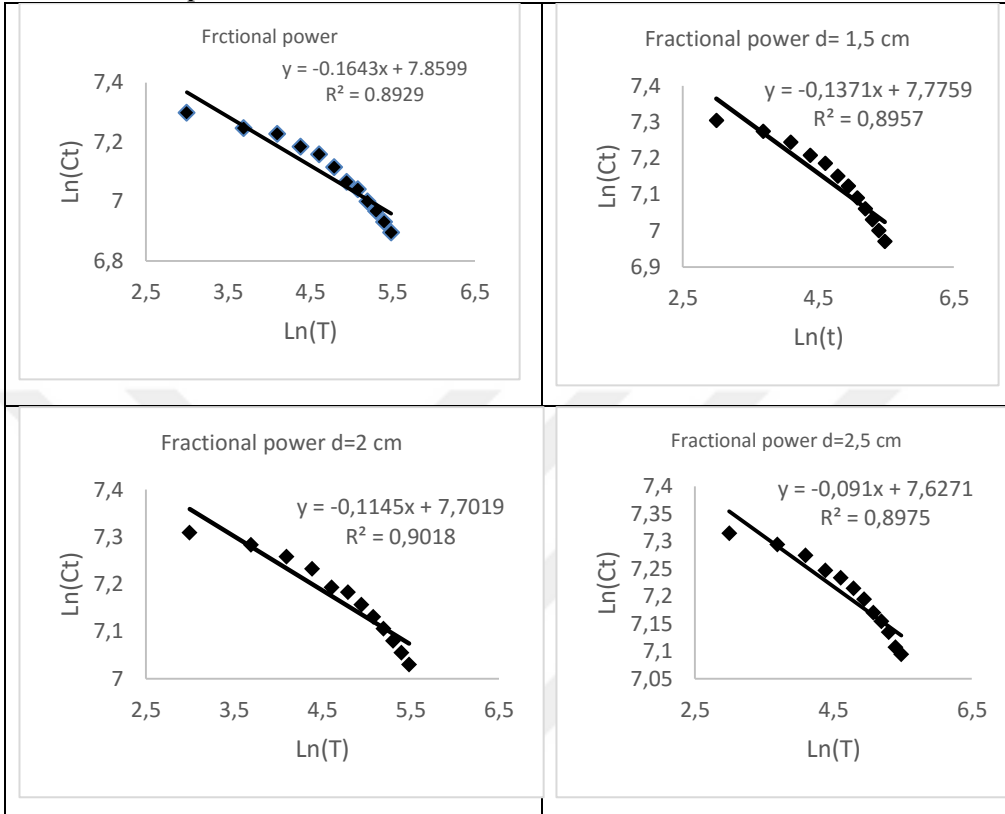
### B3.İkinci derece



#### B4. Elovich

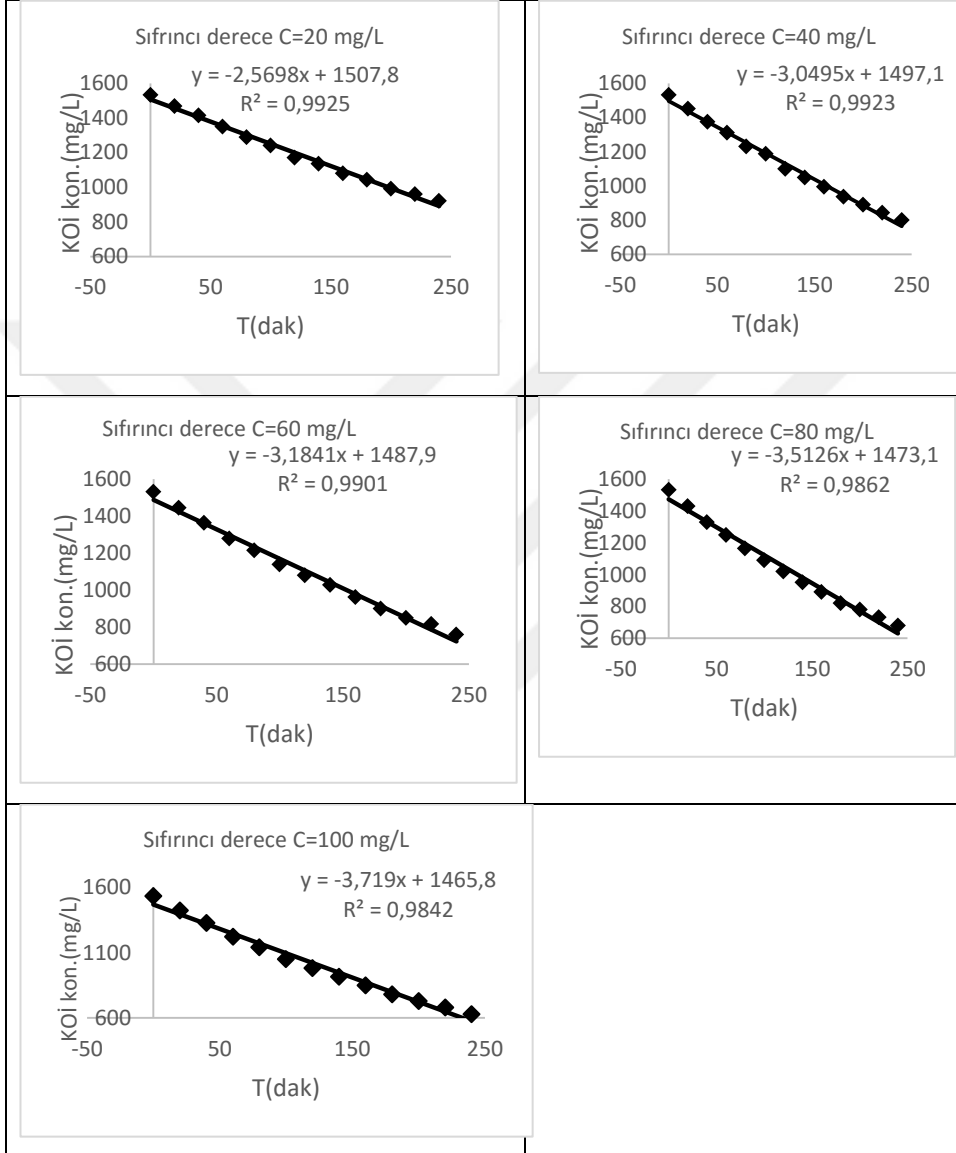


### B5. Fractional power

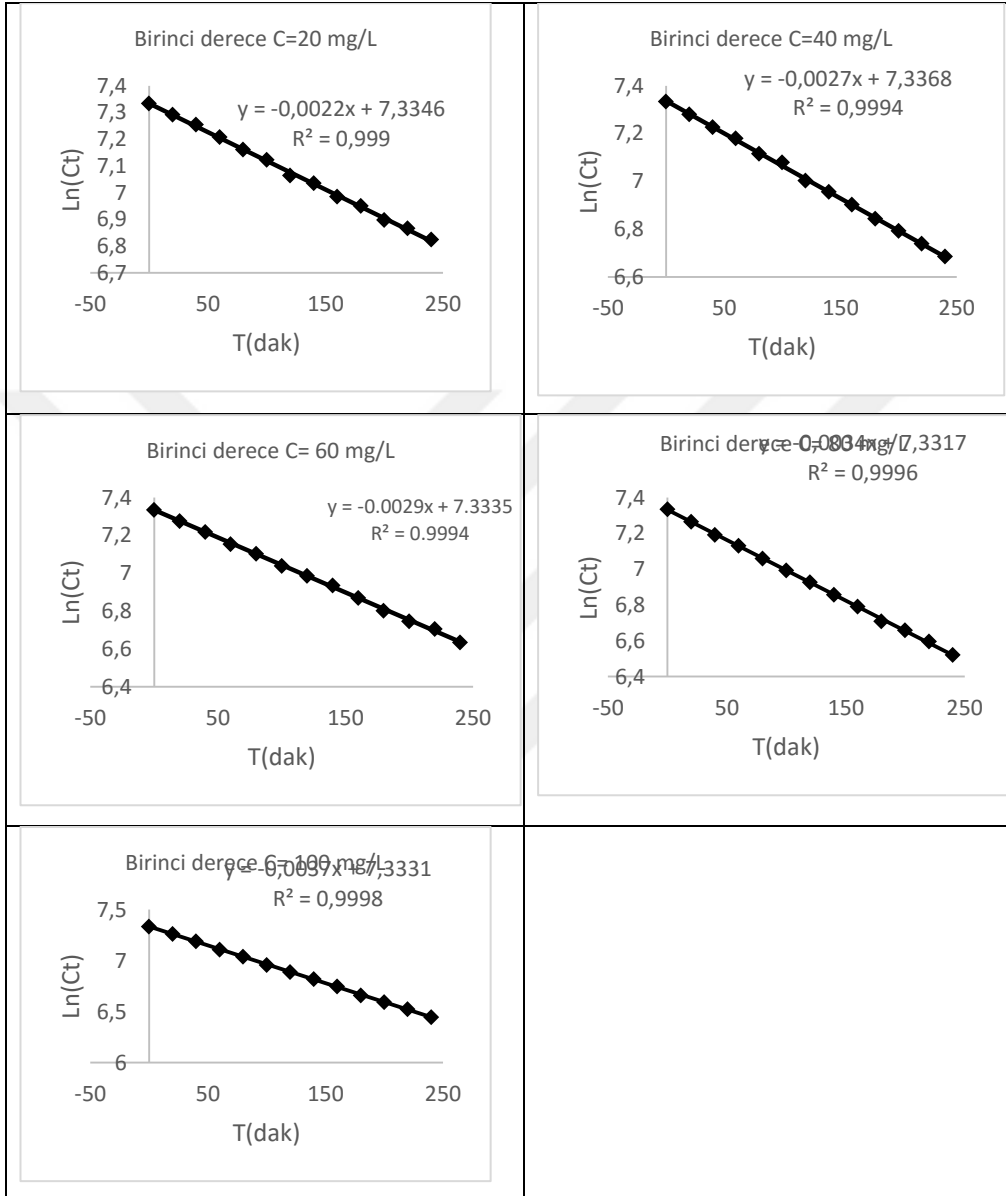


### C. Elektrolit Konsantrasyonunun KOİ giderim kinetiklerine Etkisi grafikleri

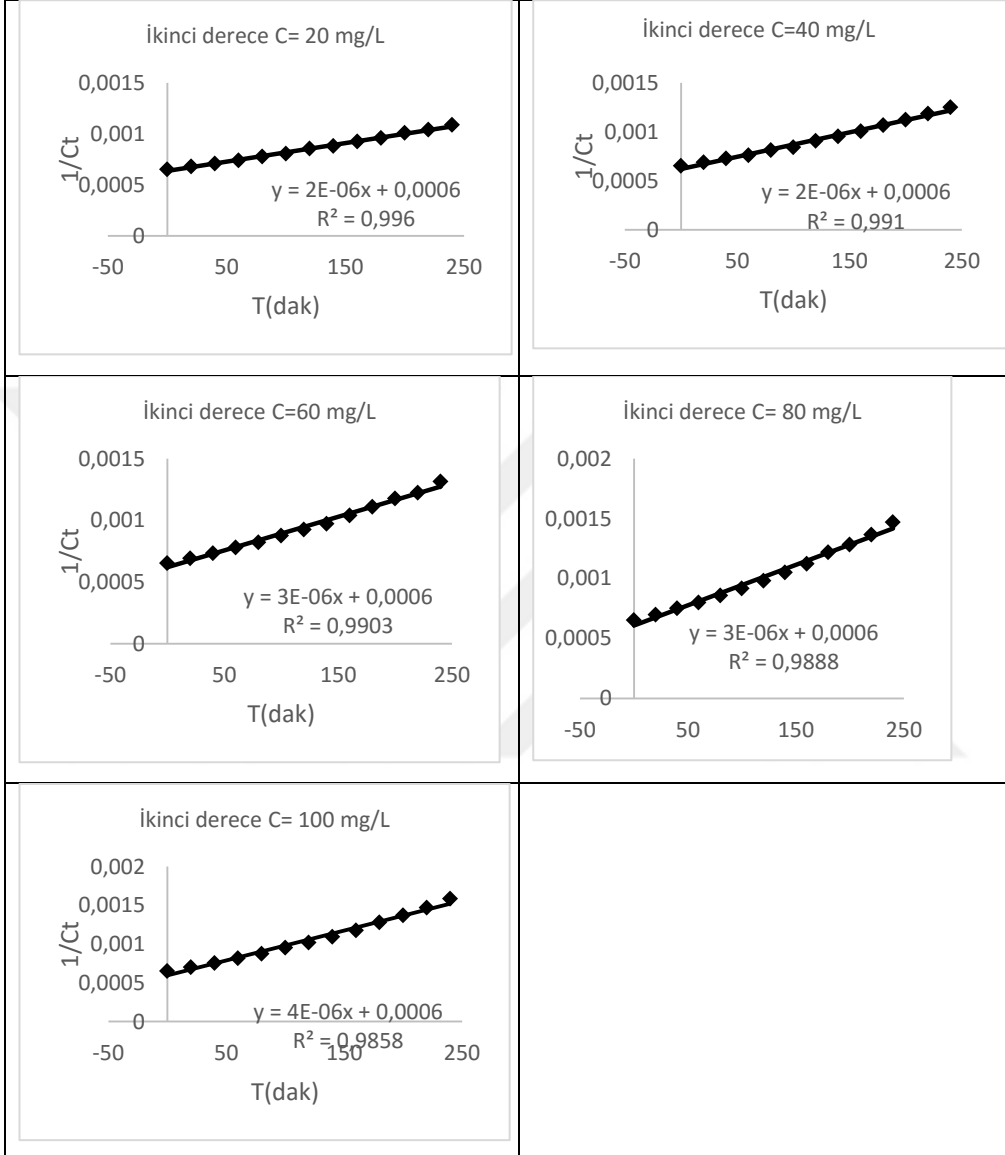
#### C1. Sıfıncı derece



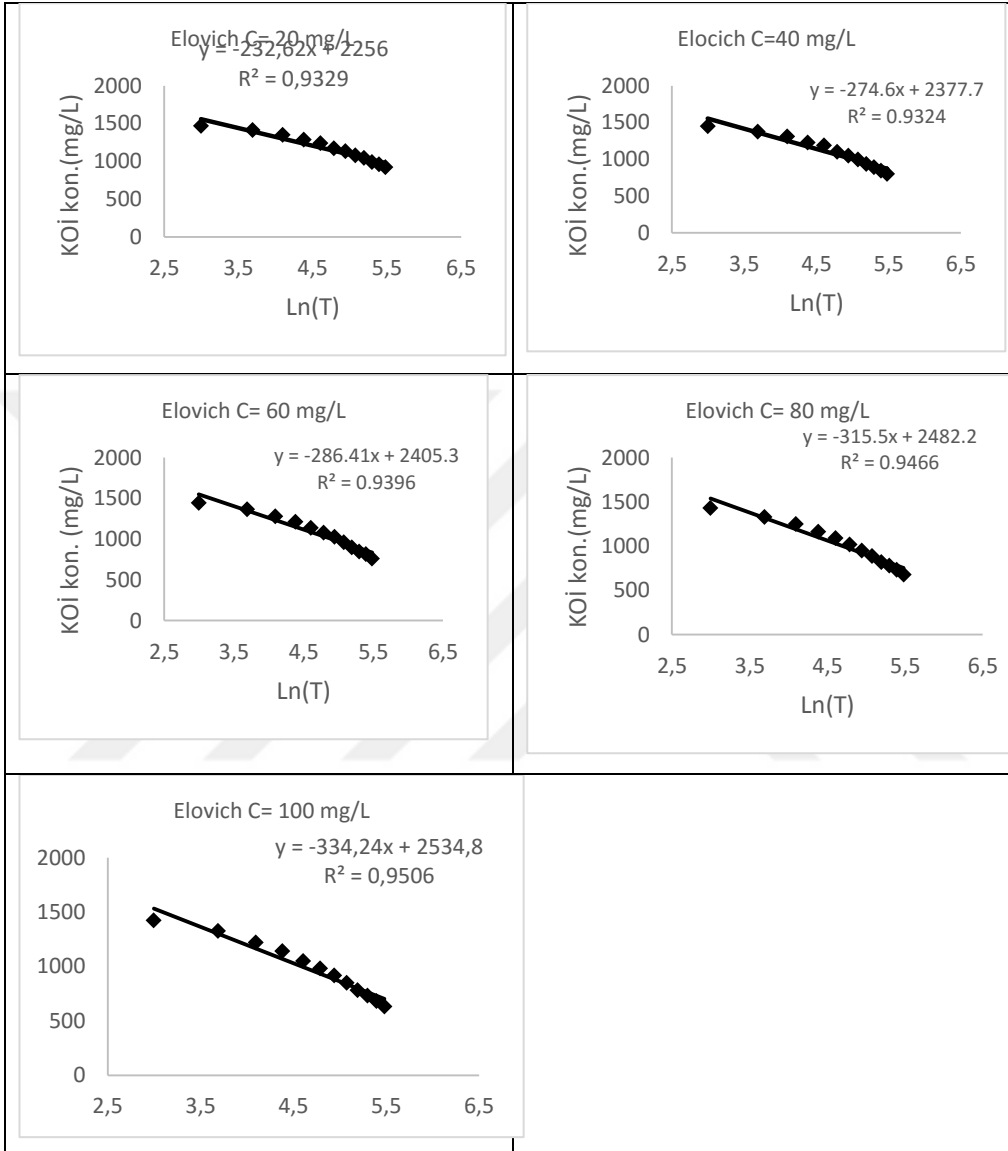
C2.Birinci derece



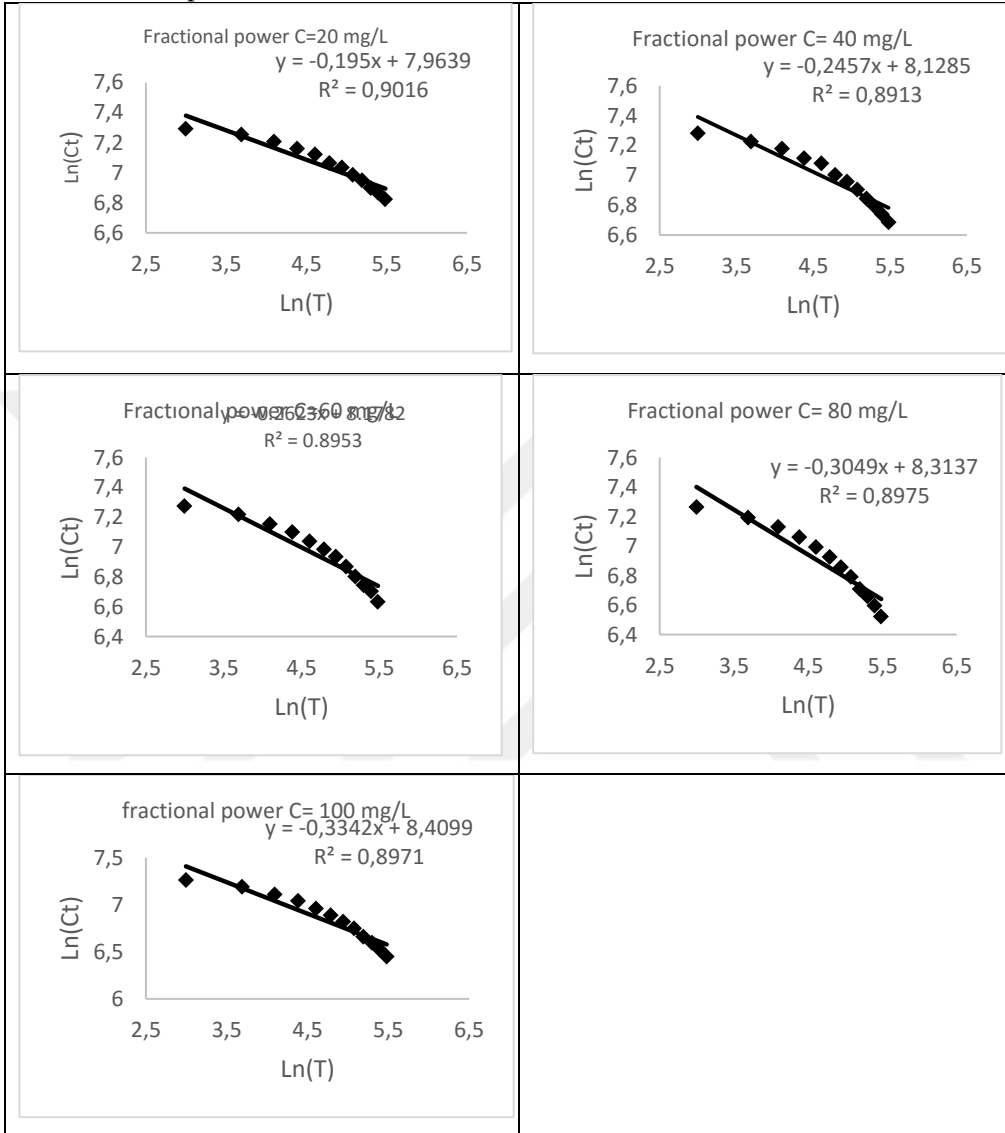
### C3.İkinci derece



#### C4.Elovich

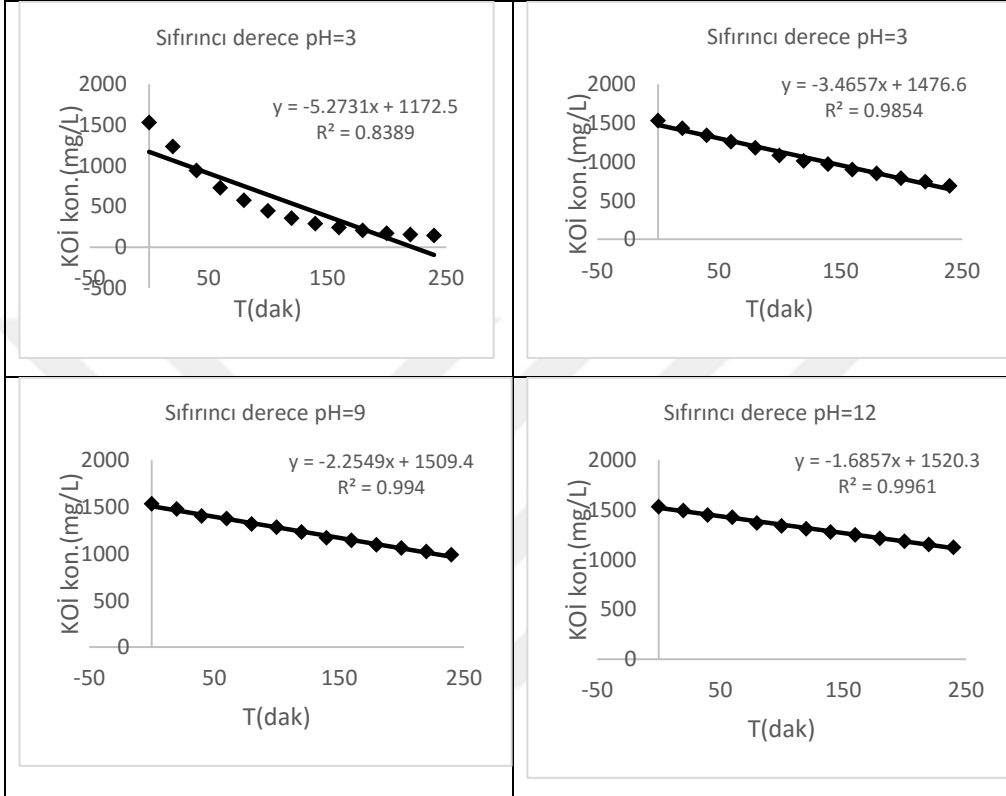


### C5.Fractional power

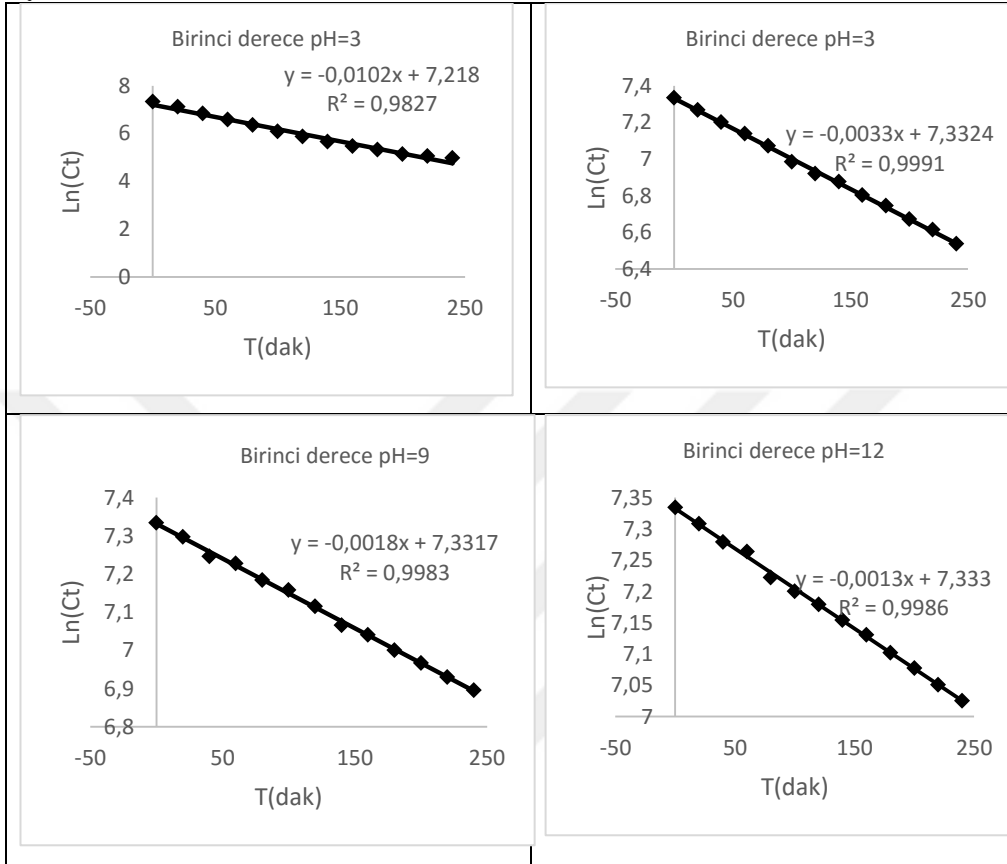


Ç. pH değerinin KOİ giderim kinetiklerine etkisi grafikleri

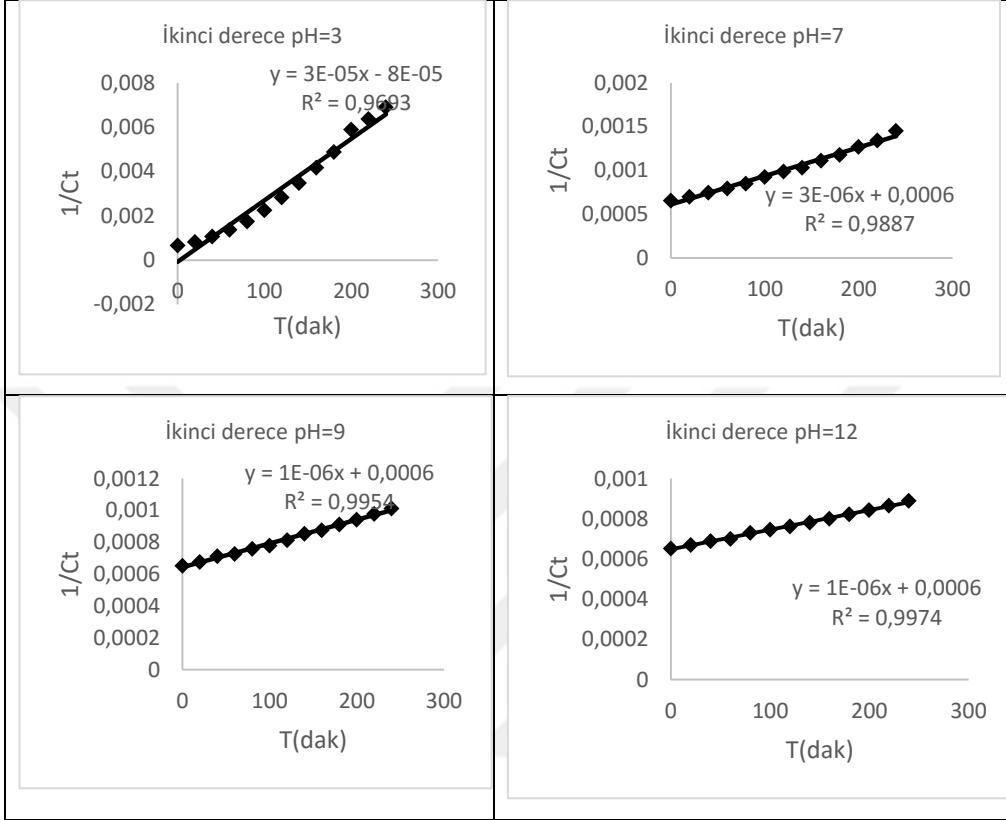
Ç1. Sıfırıncı derece



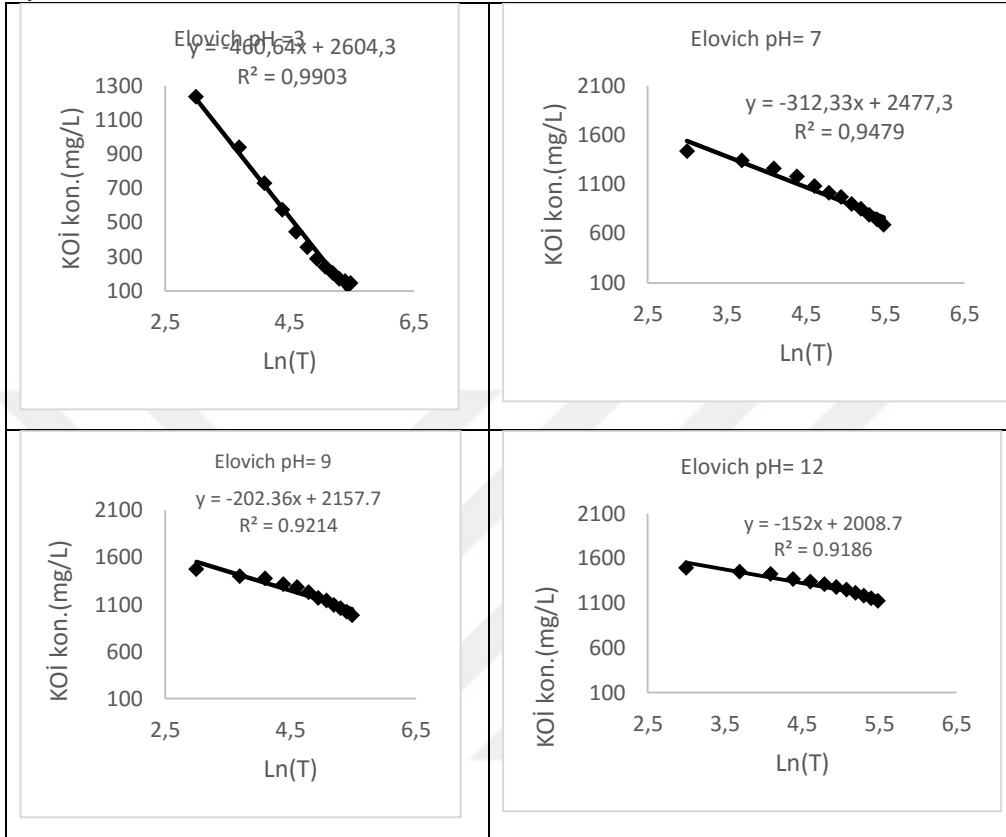
## Ç2.Birinci derece



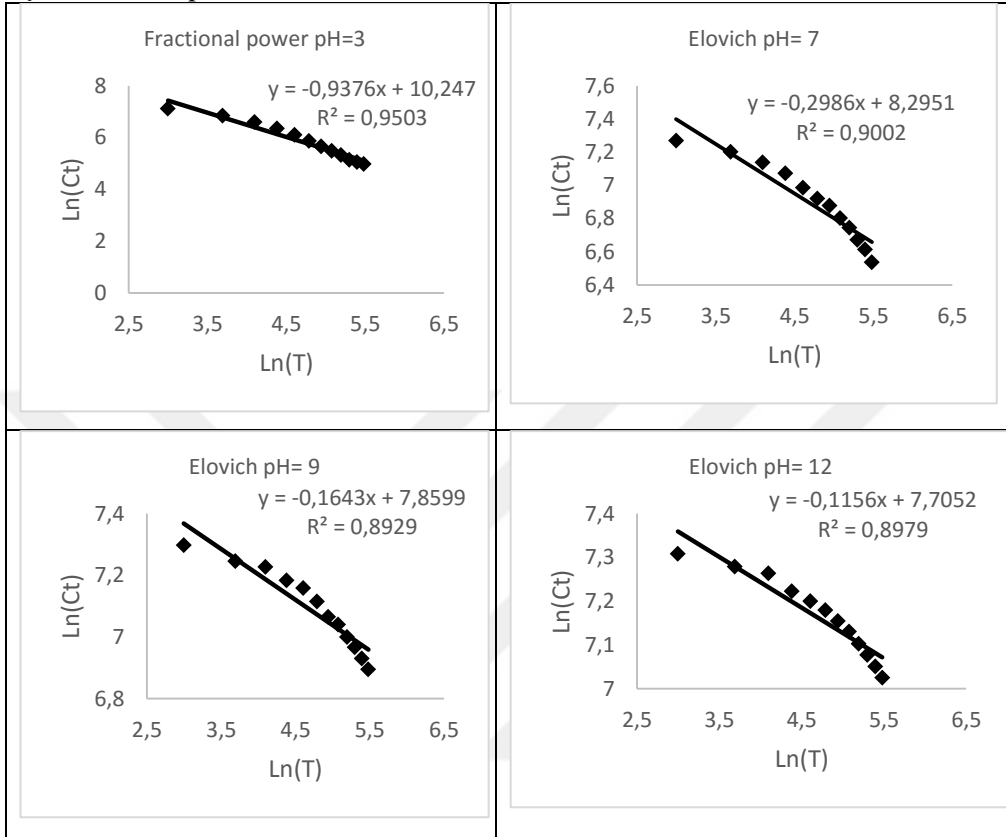
### Ç3.İkinci derece



#### Ç4.Elovich

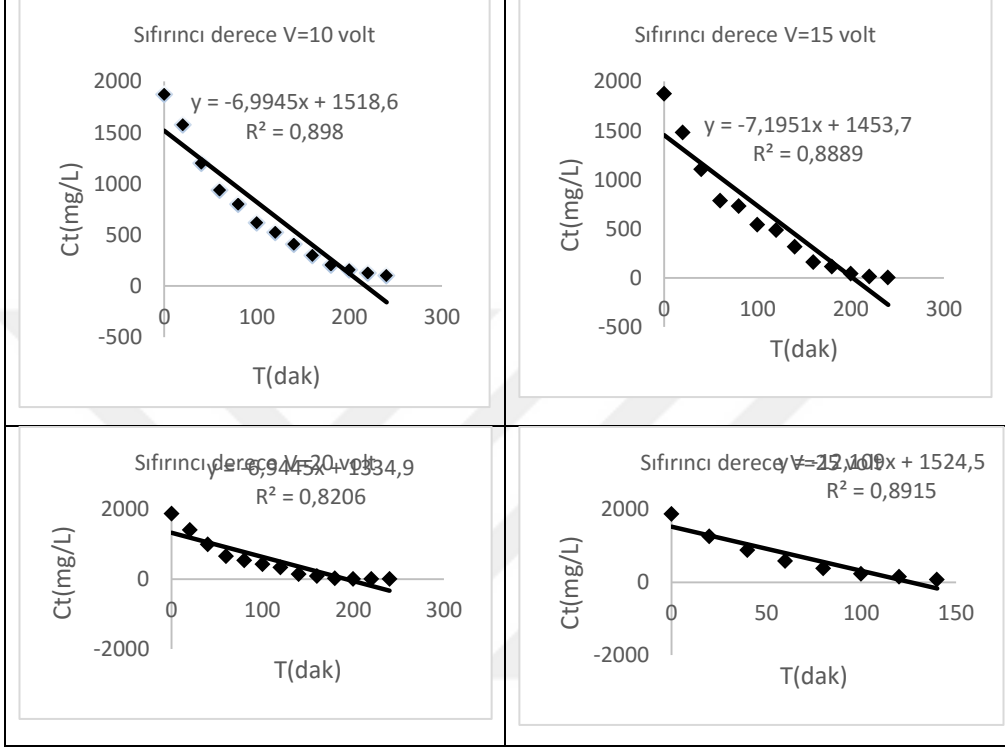


### Ç5.Fractional power

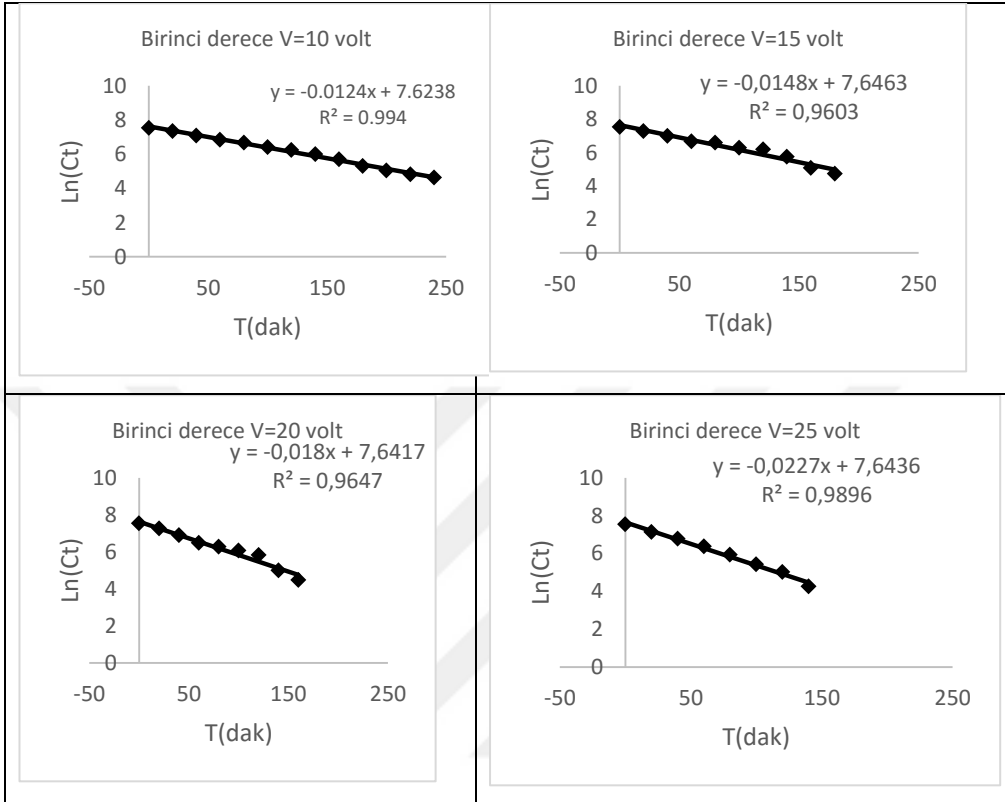


## D. Akım yoğunluğunun renk giderimine etkisi

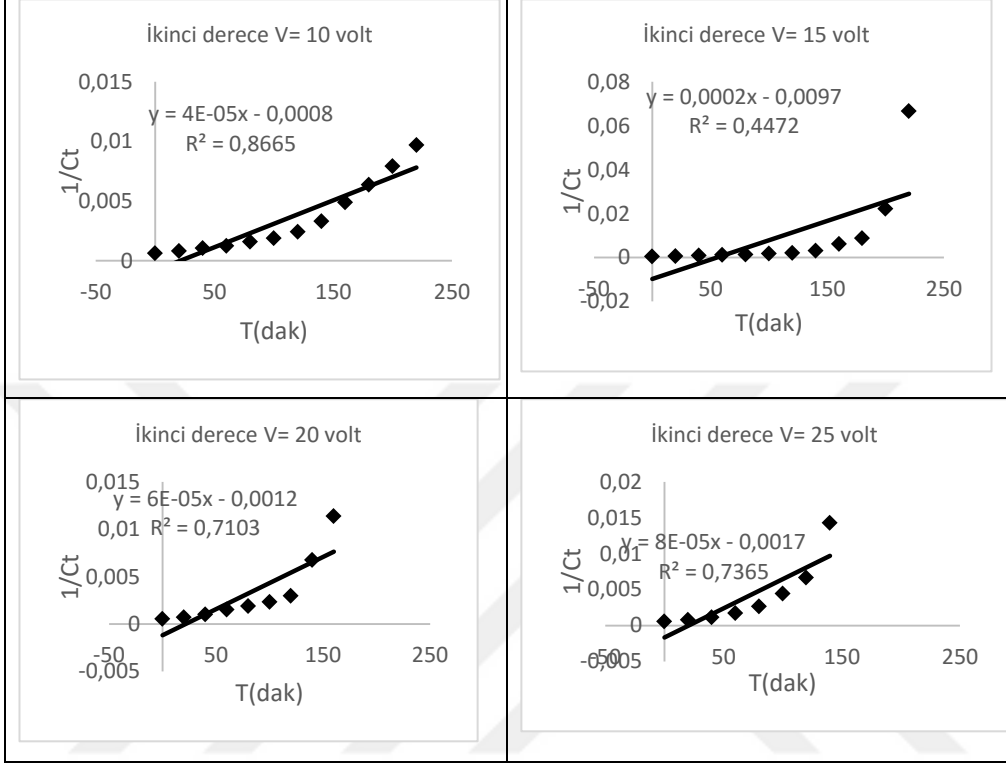
### D1. Sıfırıncı derece



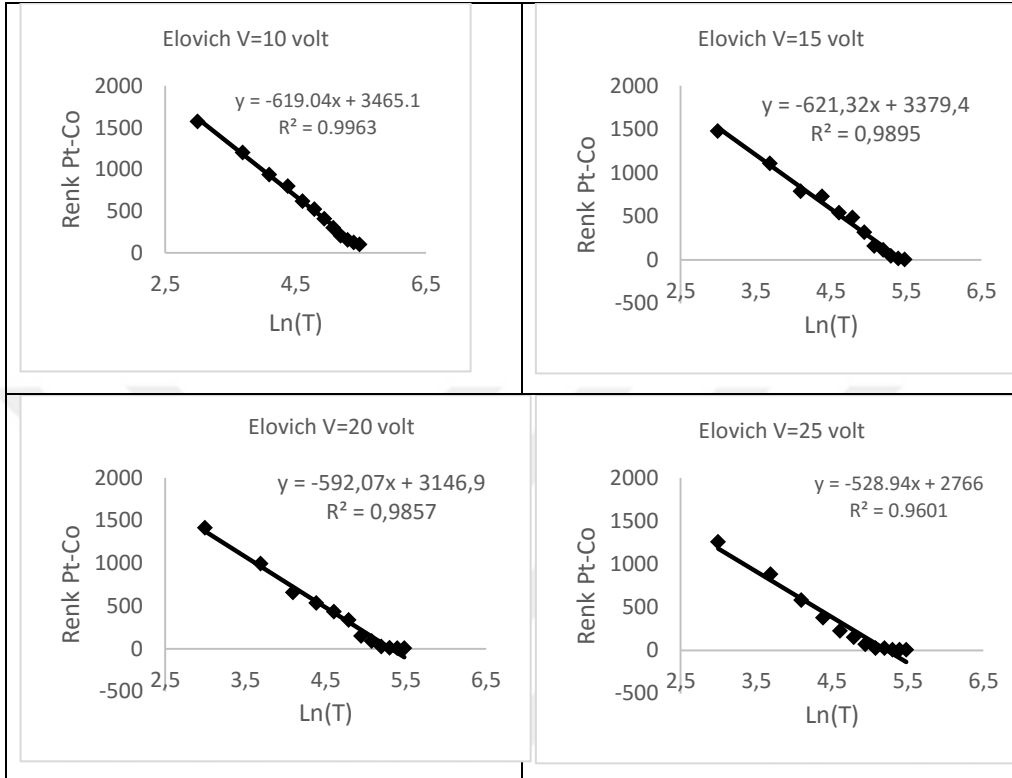
## D2. Birinci derece



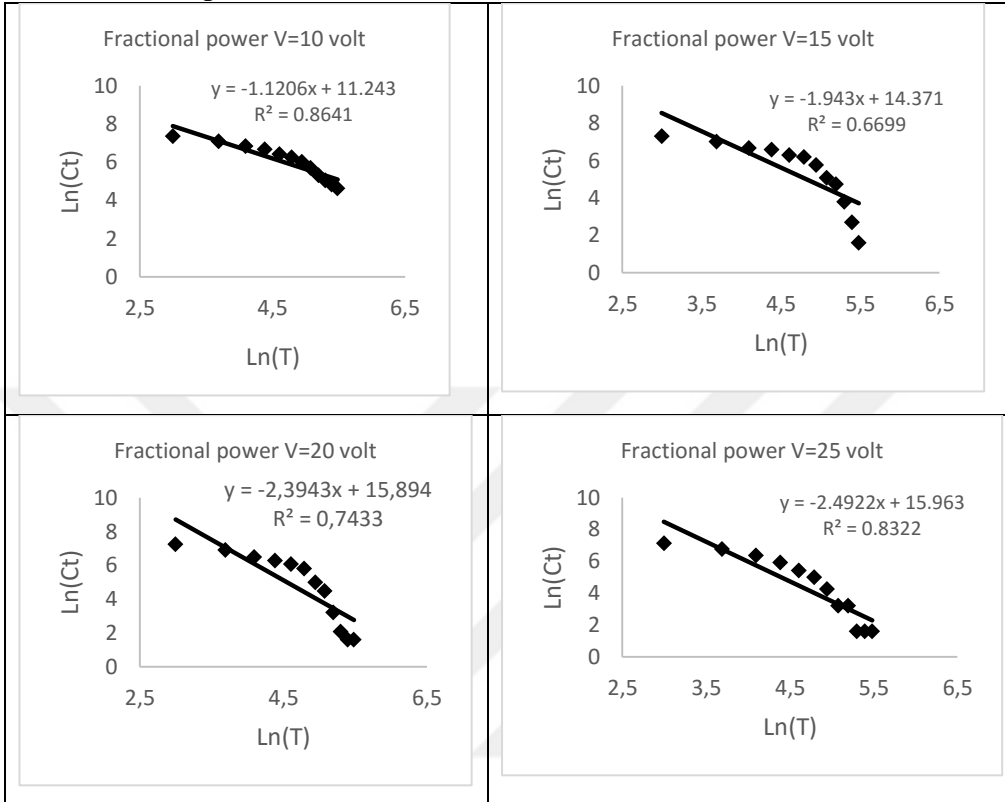
### D3.İkinci derece



#### D4.Elovich

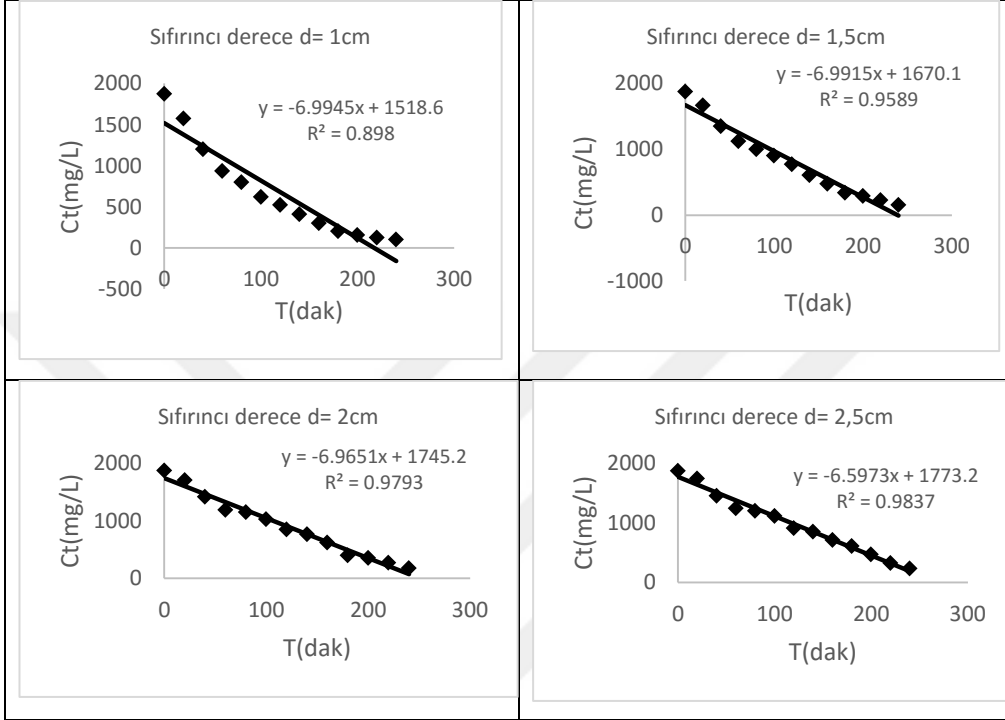


### D5. Fractional power

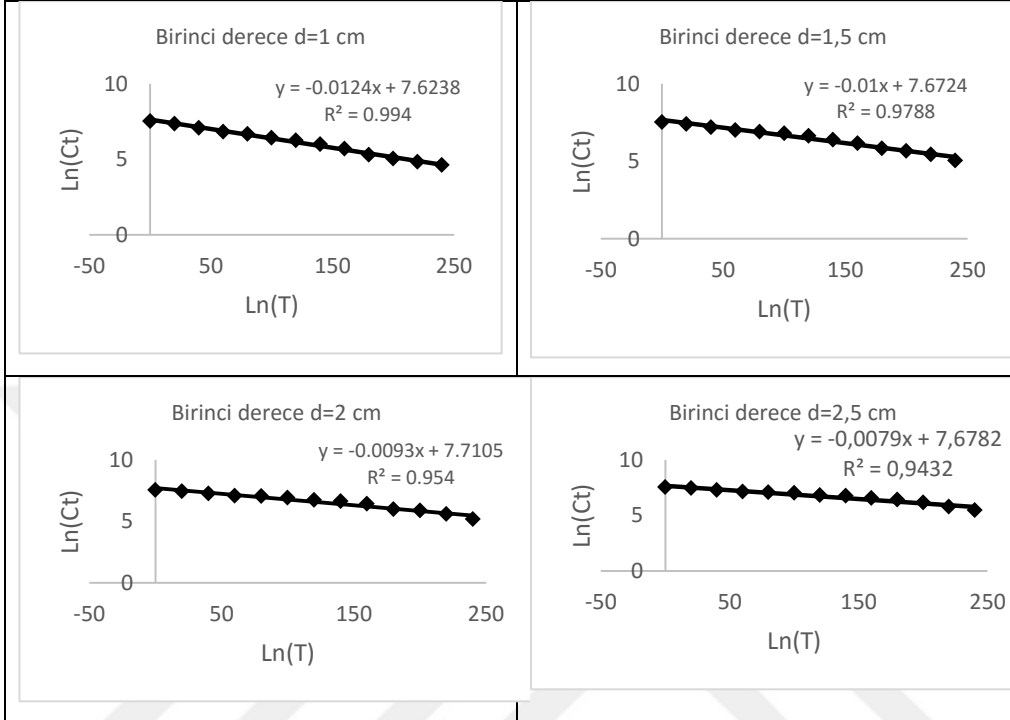


## E. Elektotlar arası mesafe renk giderim kinetiklerine etkisi grafikleri

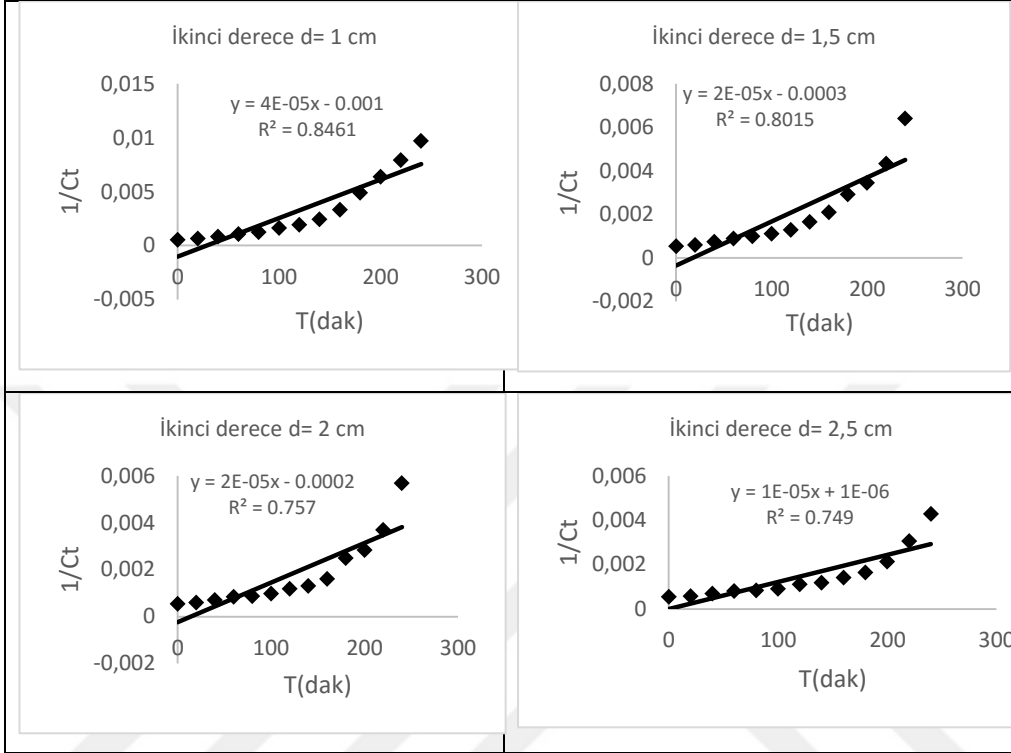
### E1.Sıfırıncı derece



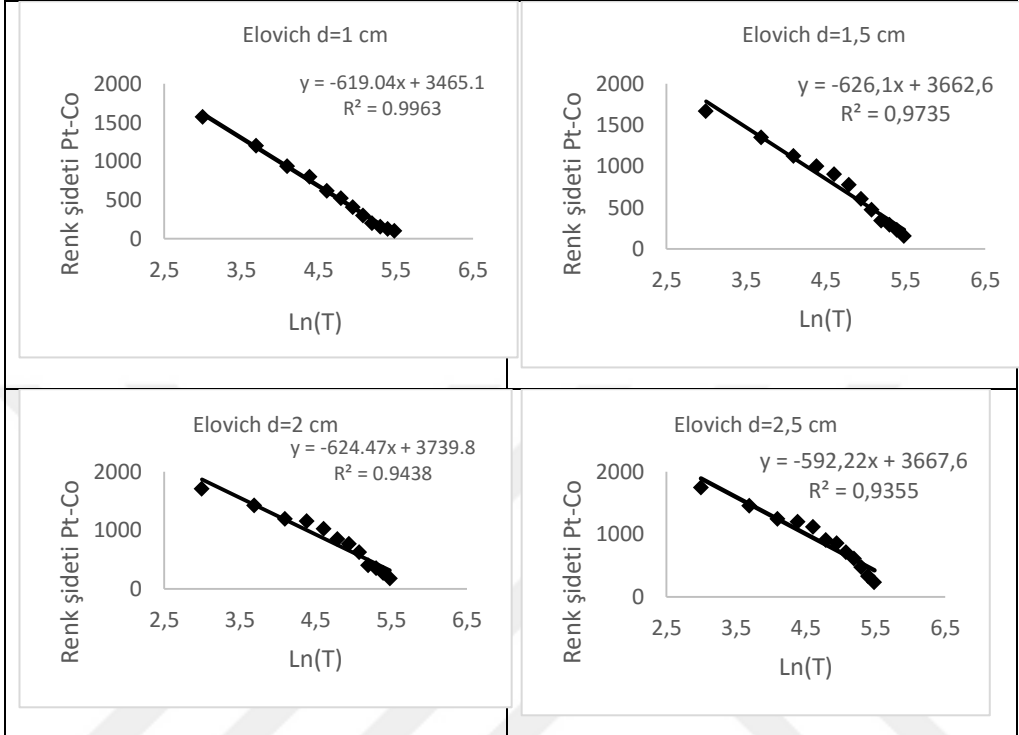
## E2. Birinci derece



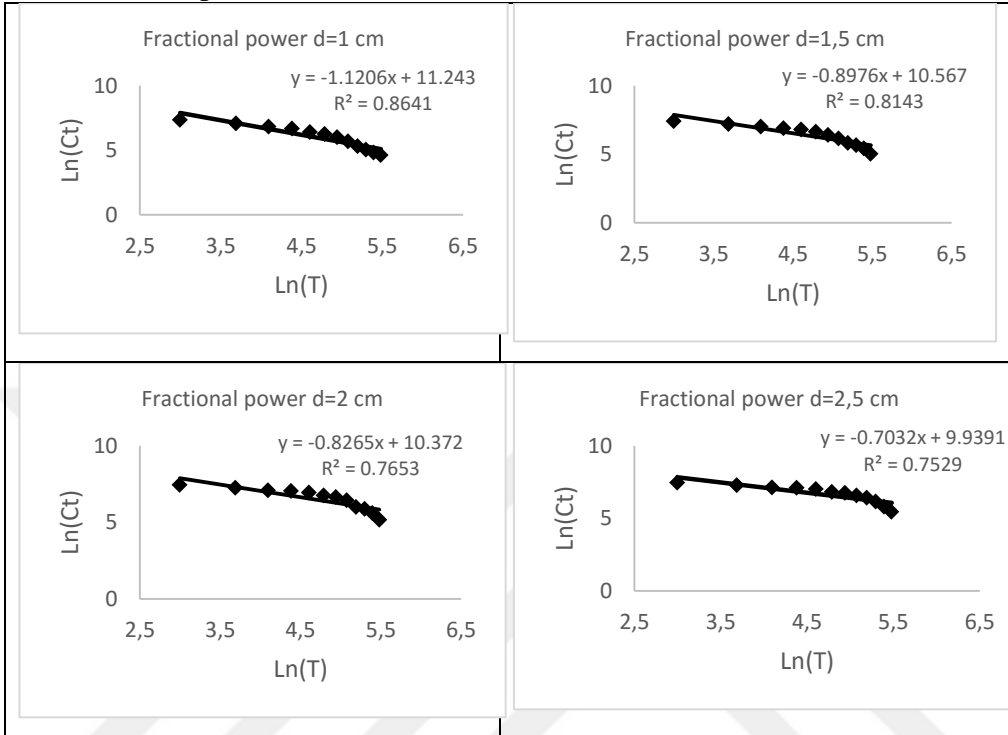
### E3.İkinci derece



#### E4. Elocih

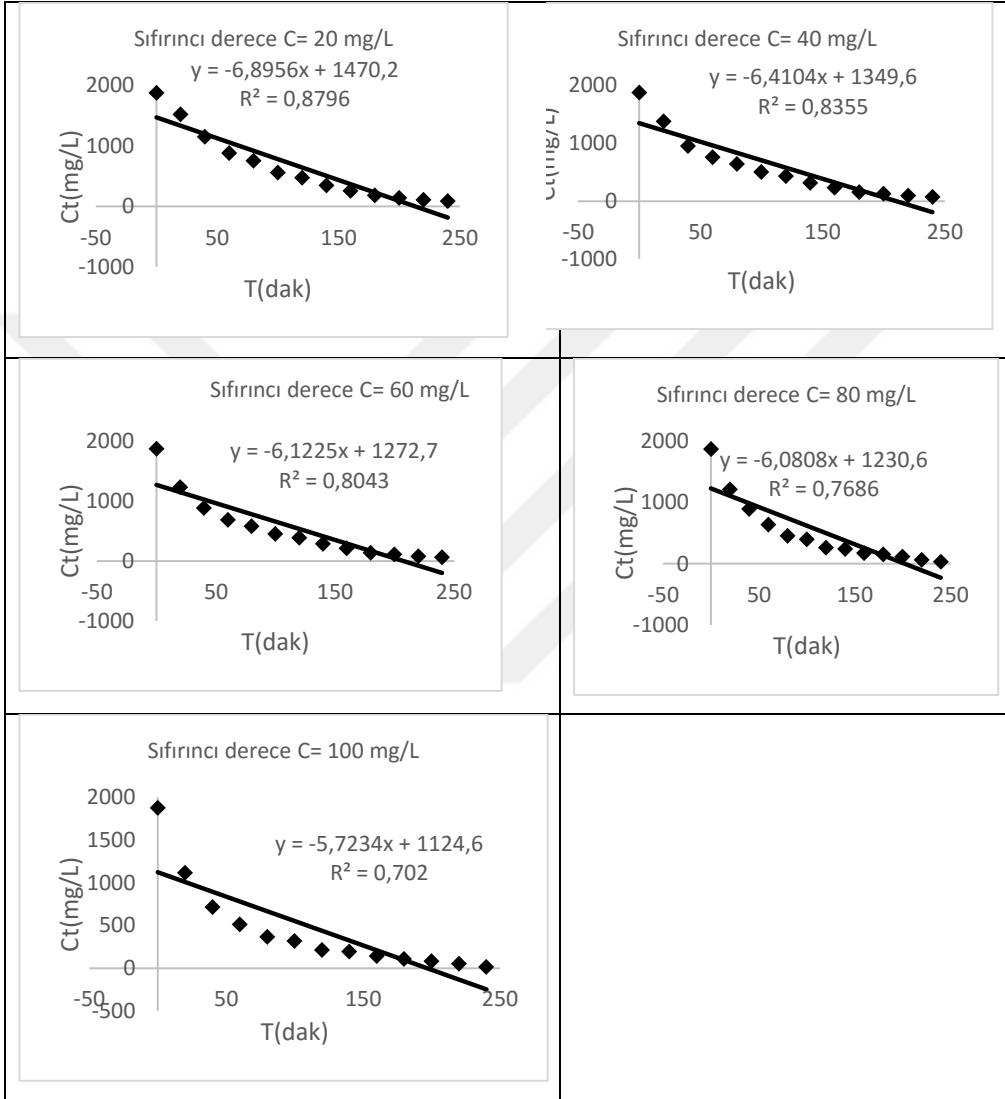


### E5. Fractional power

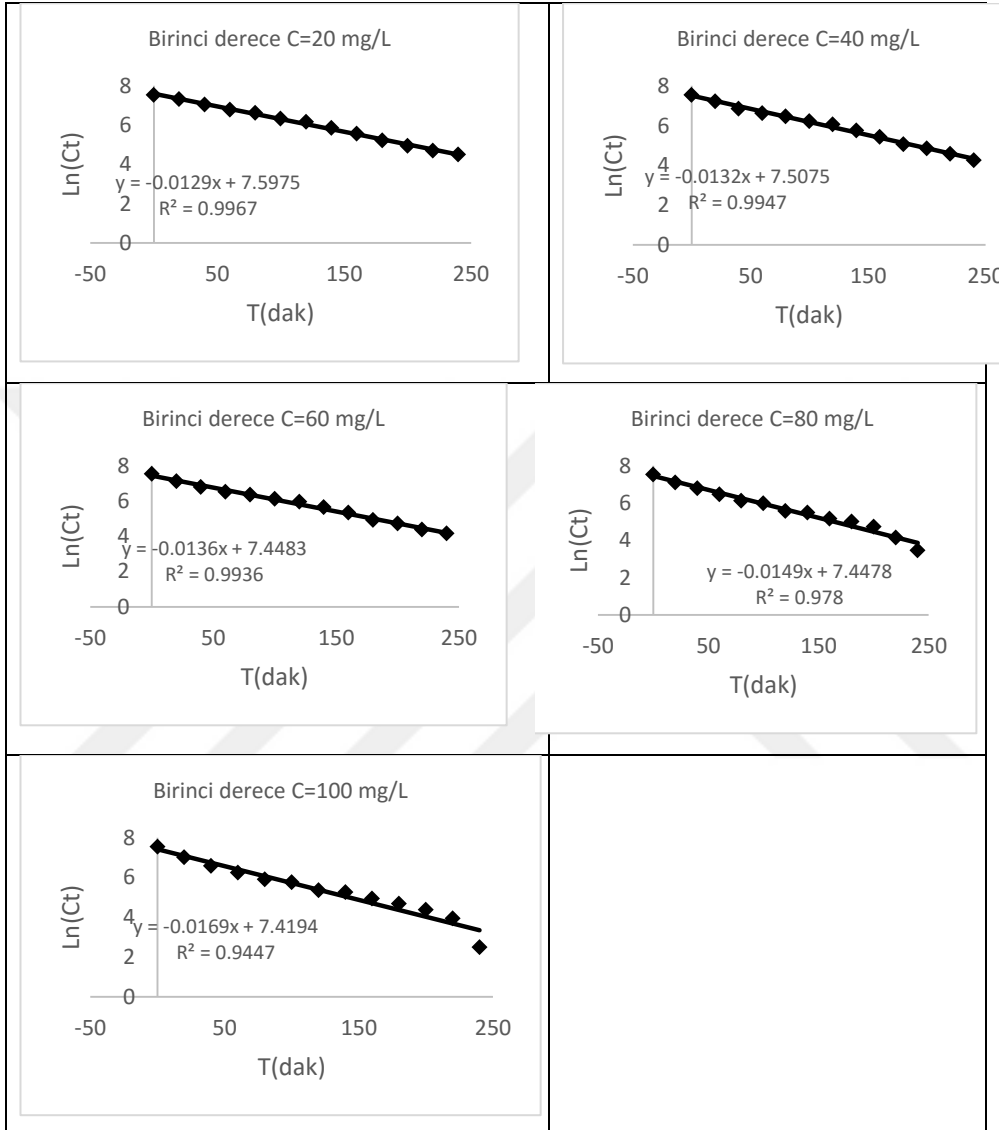


## F. Elektrolit Konsantrasyonunun renk giderim kinetiklerine Etkisi grafikleri

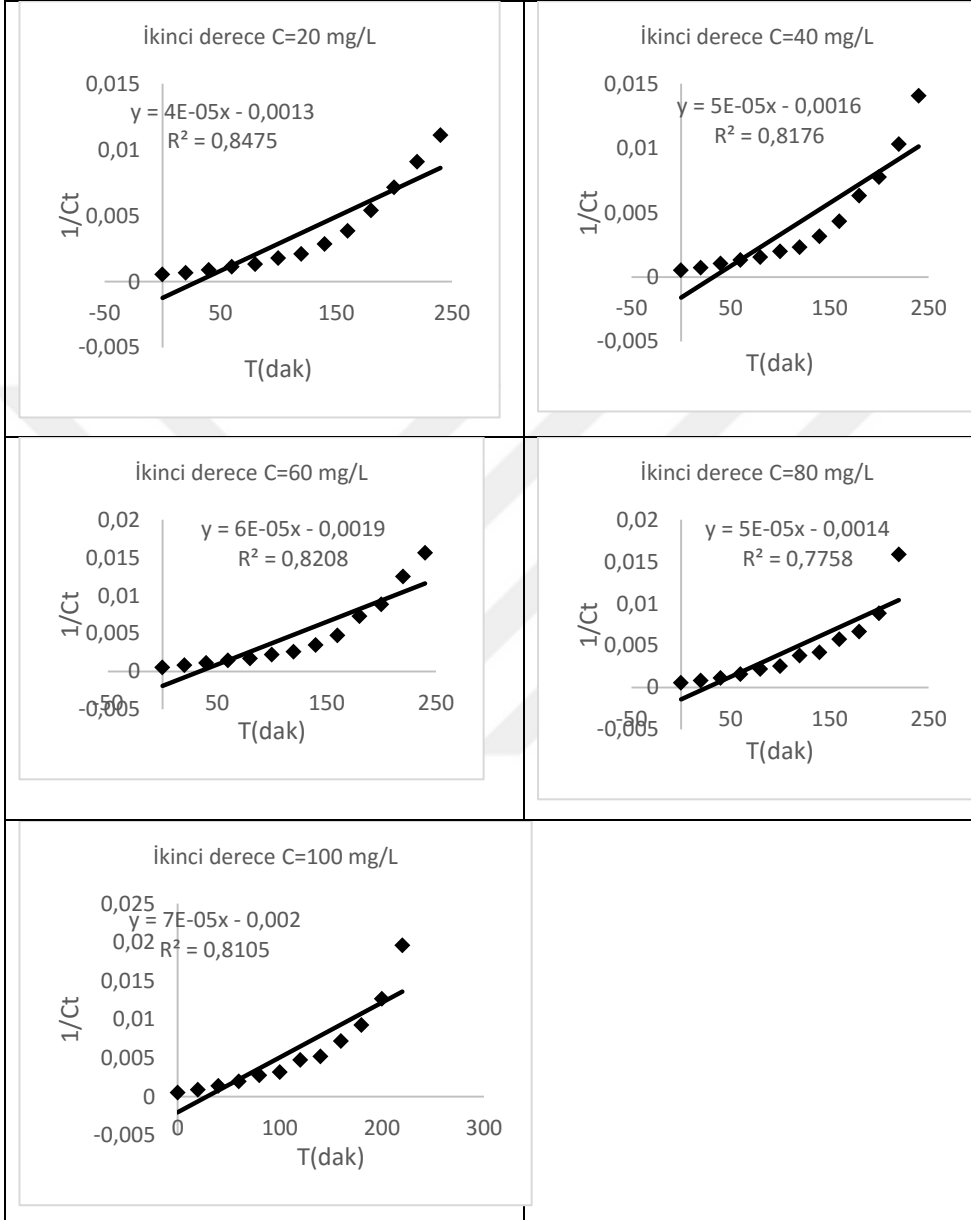
### F1. Sıfırıncı derece



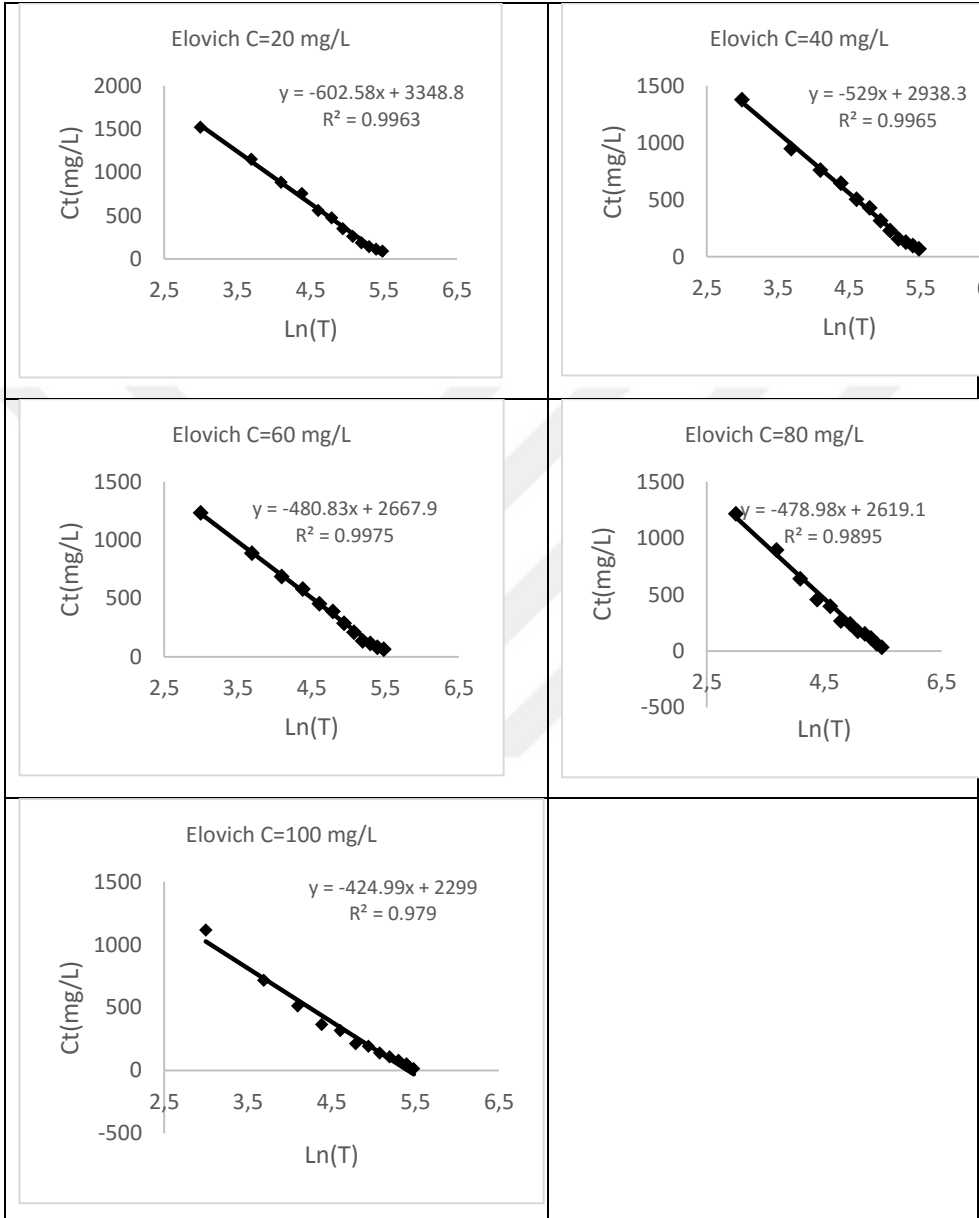
## F2. Birinci derece



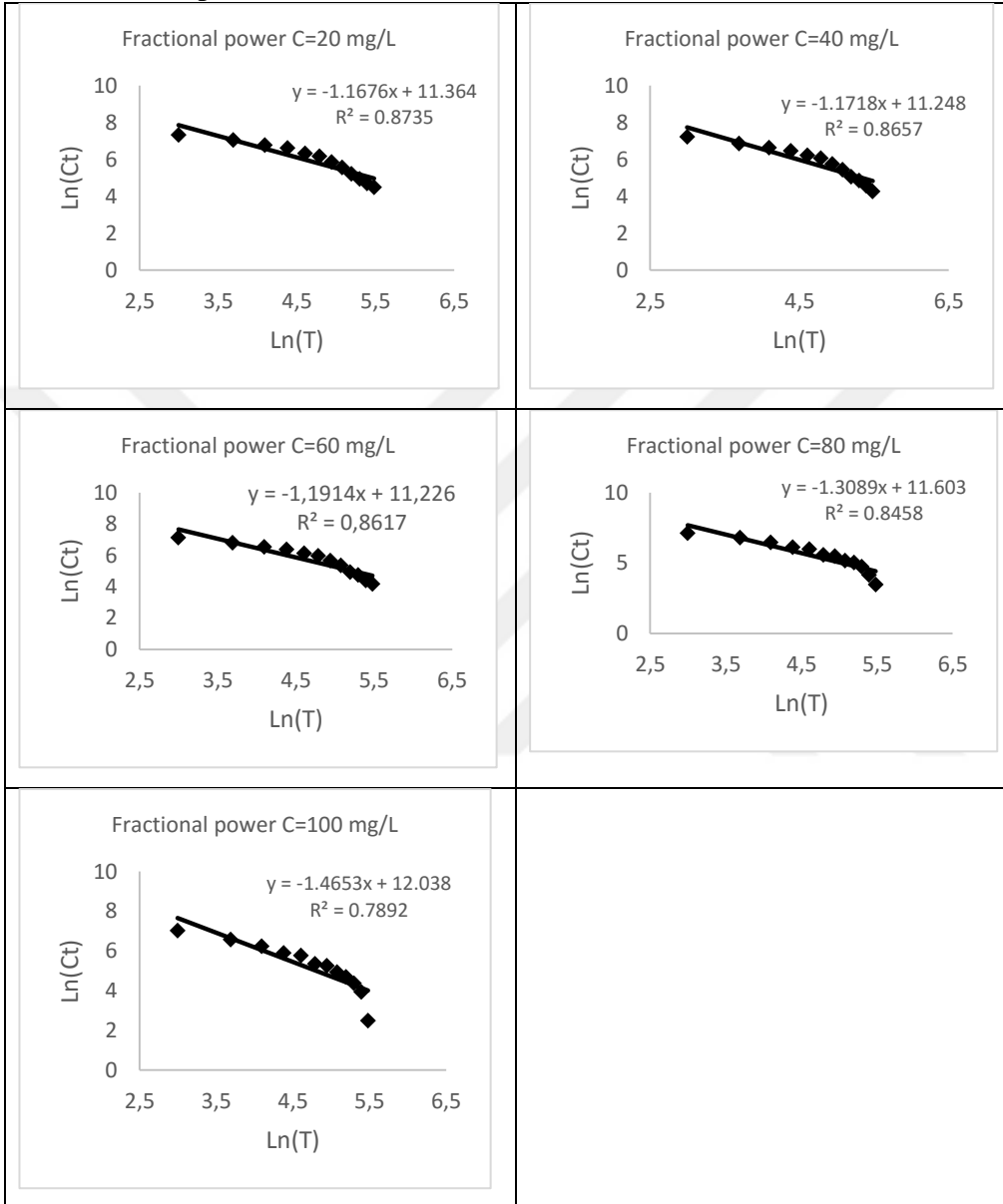
### F3.İkinci derece



#### F4.Elovich

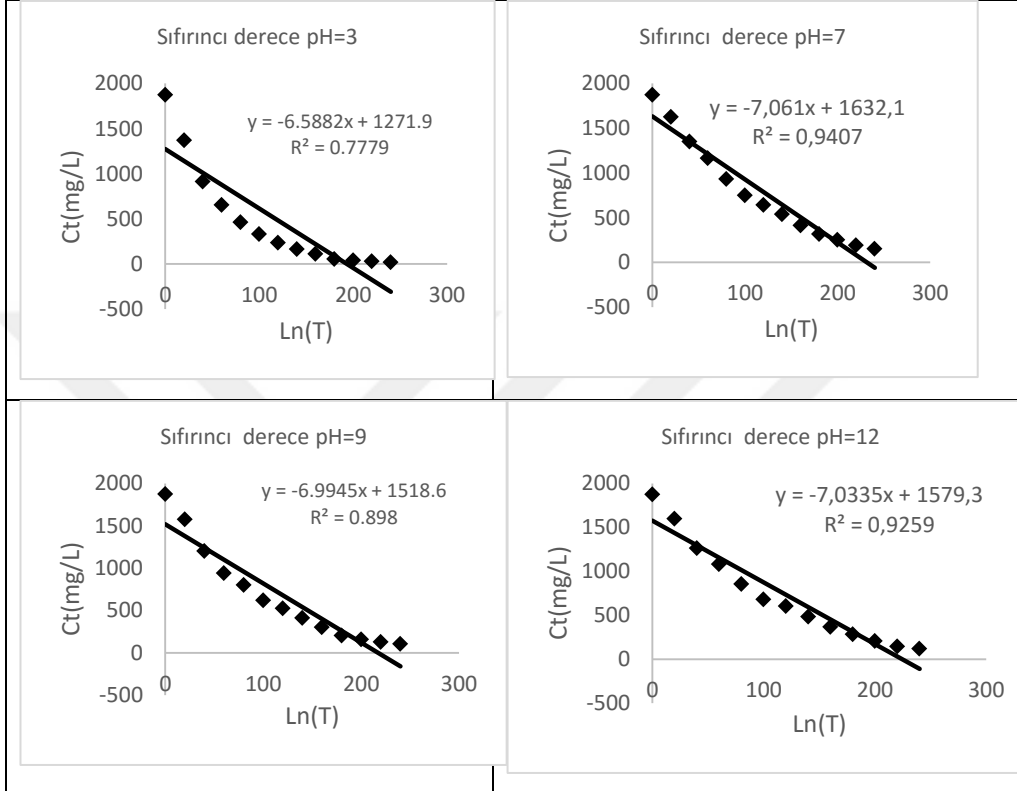


### F5. Fractional power

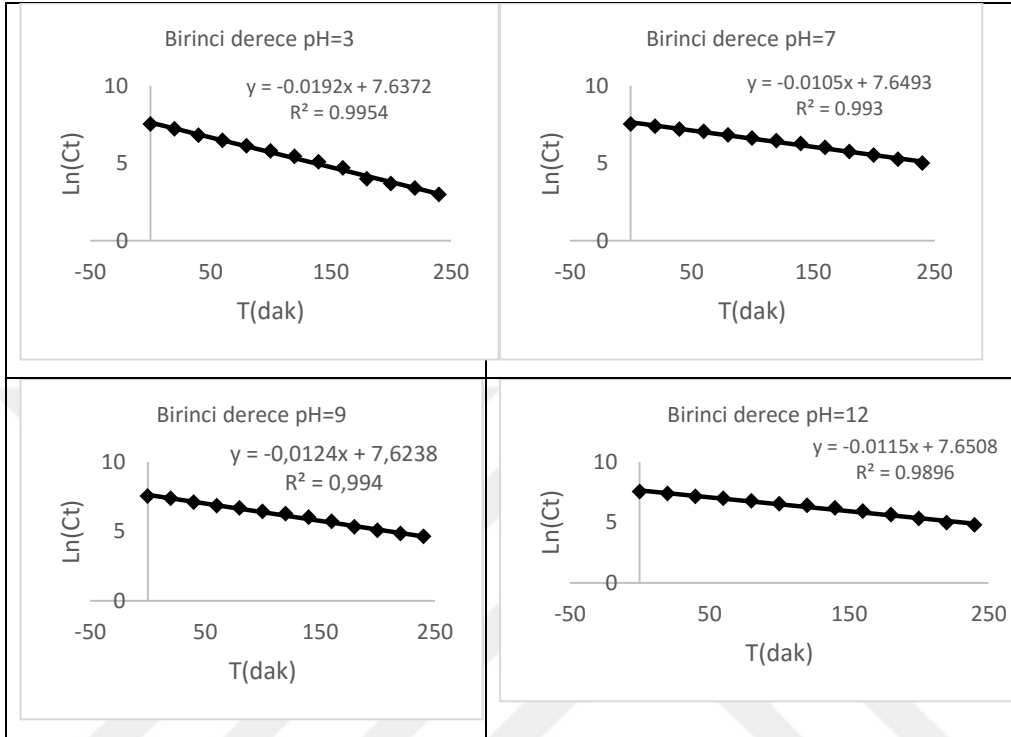


## G. pH değerinin renk giderim kinetiklerine etkisi grafikleri

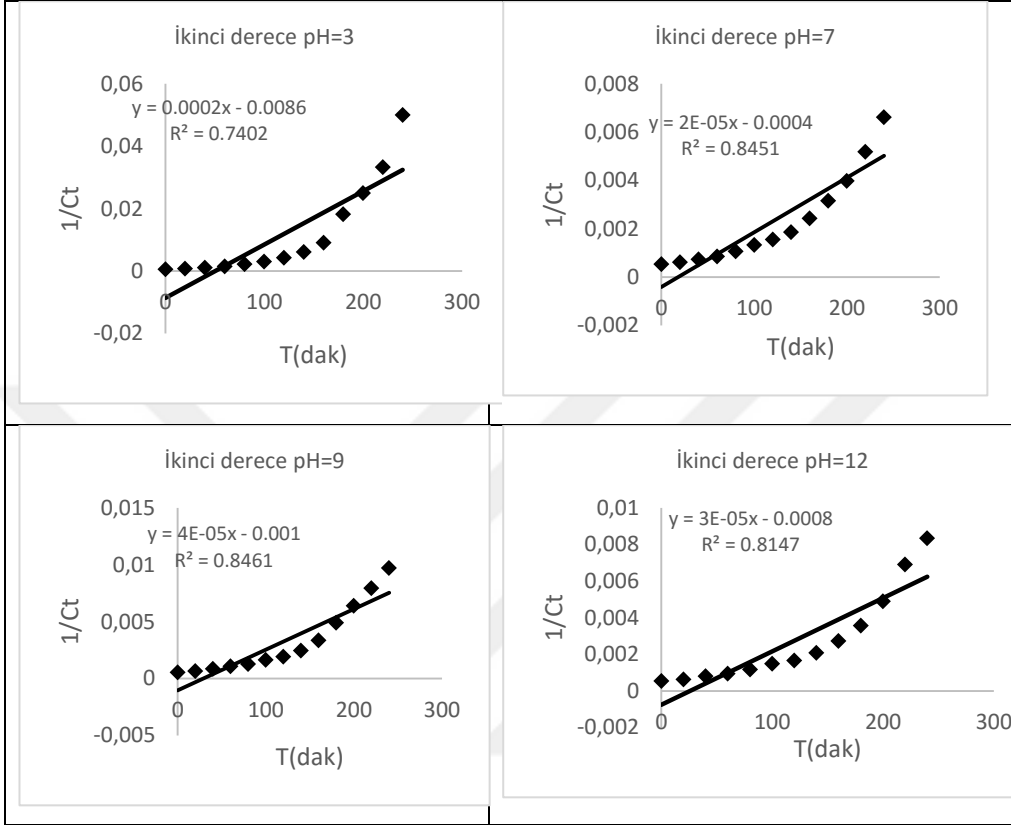
### G1. Sıfırıncı derece



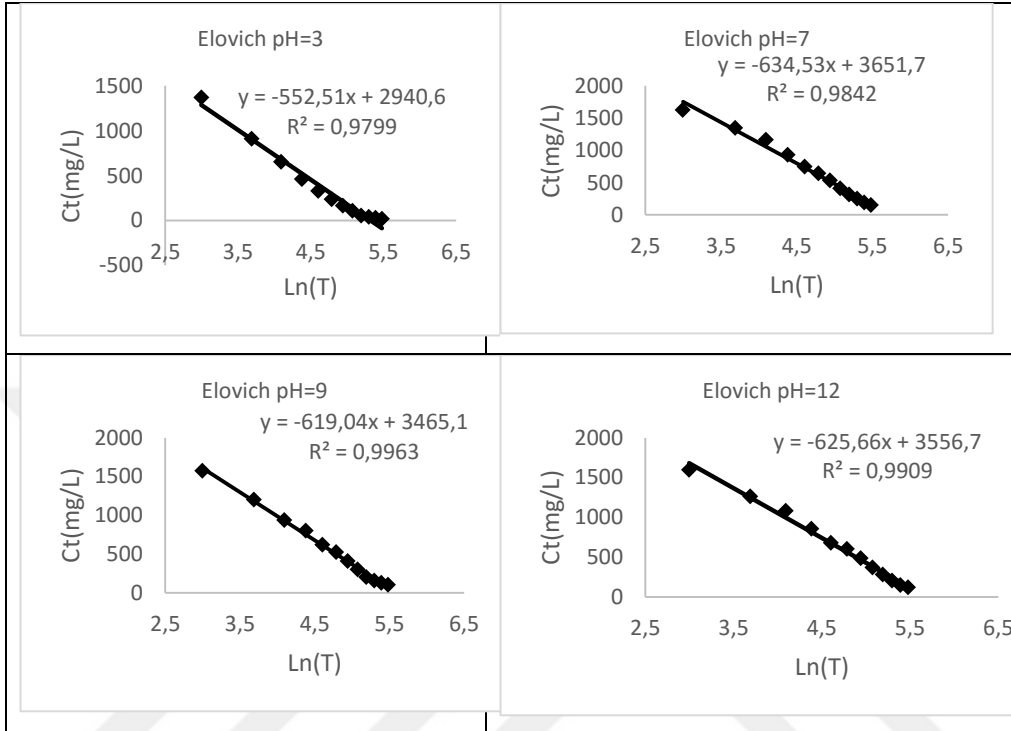
## G2.Birinci derece



### G3.İkinci derece



## G4.Elovich



### G5.Fractional power

