

R
369
126

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜN VE AKRİLİK İPLİK BOYAHANE
ATIKSULARINDAN FENTON VE
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE RENK
VE KOİ GİDERİMİ**

Çevre Mühendisi Can DOĞAN

**FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT (YTÜ)

İSTANBUL, 2011

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜN VE AKRİLİK İPLİK BOYAHANE
ATIKSULARINDAN FENTON VE
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ İLE RENK
VE KOİ GİDERİMİ**

Çevre Mühendisi Can DOĞAN

FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT (YTÜ)

Doç. Dr. Mehmet KOBYA

Doç. Dr. Yasar AYSAR

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	3
2.1 Kullanılan Elyaf Türleri ve Uygulanan Temel İşlemler	3
2.1.1 Doğal Elyaf	5
2.1.1.1 Hayvansal Elyaf	6
2.1.1.2 Bitkisel Elyaf	8
2.1.2 Kimyasal Elyaf	9
2.1.2.1 Rejenere Elyaf	11
2.1.2.2 Sentetik Elyaf	12
2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler	14
2.2.1 Asit Boyarmaddeler (anyonik azo boyarmaddeler)	15
2.2.2 Bazik (katyonik) Boyarmaddeler	17
2.2.3 Dispers boyarmaddeler	18
2.2.4 Metal Kompleks Boyarmaddeler	19
2.2.5 Reaktif Boyarmaddeler	20
2.2.6 Vat (küp)Boyarmaddeler	21
2.2.7 Direkt (substansif) boyarmaddeler	21
2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Renk Giderme Yöntemleri	22
2.3.1 Biyolojik Arıtma Yöntemleri	23
2.3.2 Kimyasal ve Fizikokimyasal Yöntemler	23
2.3.3 Membran Teknolojileri	25
2.3.4 Kimyasal Oksidasyon ve Elektrokimyasal Yöntemler	25
3. ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ	28
3.1 Elektrokoagülasyon Prosesinin Teorisi	28
3.1.1 Alüminyum Elektrotlar ve Reaksiyonları	29
3.1.2 Demir Elektrotlar ve Reaksiyonları	31
3.2 Faraday Kanunu ve Hesaplamalar	33

3.3	Elektrokoagülasyon Prosesinde Verimi Etkileyen Faktörler.....	35
3.3.1	Akım Yoğunluğu	35
3.3.2	Başlangıç pH'ı	35
3.3.3	Elektrot Tipi.....	35
3.3.4	Elektrotların Yerleşimi ve Bağlantı Tipi	36
3.3.5	İletkenlik	37
3.3.6	Reaksiyon Süresi	38
3.4	Elektrokoagülasyon Prosesi Uygulamaları.....	39
4.	FENTON PROSESİ	42
4.1	Fenton Prosesi ve Kimyası	42
4.1.1	Fe iyonu konsantrasyonu ve türü.....	44
4.1.2	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu.....	45
4.1.3	Başlangıç pH'ının Etkisi.....	46
4.1.4	Sıcaklık	46
4.1.5	Reaksiyon Süresi	47
4.2	Fenton Prosesi Uygulamaları.....	47
5.	MATERYAL ve METOD	49
5.1	Materyal.....	49
5.2	Deney Düzenegi ve Prosedürü.....	50
5.2.1	Elektrokoagülasyon Deneyleri.....	50
5.2.2	Fenton Deneyleri	51
5.2.3	Kimyasal Koagülasyon Deneyleri	52
5.2.4	Elektrofenton Deneyleri.....	53
5.3	Deneysel Tasarım ve Cevap Yüzey Metodu (CYM).....	53
5.3.1	Elektrokoagülasyon Deneyleri için Deneysel Tasarım.....	55
5.3.2	Fenton Deneyleri için Deneysel Tasarım	56
5.3.3	Veri Analizi	56
5.4	Analiz Yöntemleri	58
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR	59
6.1	Akrilik İplik Boya Banyosu.....	59
6.1.1	Elektrokoagülasyon Deneyleri.....	59
6.1.1.1	Deneysel Tasarım ve Uyumluluk Kontrolü.....	59
6.1.1.2	KOI, Renk Giderimi ve Optimizasyon	68
6.1.2	Fenton Deneyleri	76
6.1.2.1	Deneysel Tasarım ve Uyumluluk Kontrolü.....	76
6.1.2.2	KOI, Renk Giderimi ve Optimizasyon	83
6.1.3	Kimyasal Koagülasyon Deneyleri	86
6.1.4	Elektrofenton Deneyleri.....	89
6.2	Yün İplik Boya Banyosu	89
6.2.1	Elektrokoagülasyon Deneyleri.....	90
6.2.1.1	Deneysel Tasarım ve Uyumluluk Kontrolü.....	90
6.2.1.2	KOI ve Renk Giderimi ve Optimizasyon	97
6.2.2	Fenton Deneyleri	104
6.2.2.1	Deneysel Tasarım ve Uyumluluk Kontrolü.....	104
6.2.2.2	KOI ve Renk Giderimi ve Optimizasyon	110
6.2.3	Kimyasal Koagülasyon Deneyleri	111
6.2.4	Elektrofenton Deneyleri.....	113

6.3	Enerji Tüketimi.....	114
6.4	Çamur Oluşumu.....	115
7.	SONUÇ ve ÖNERİLER	118

KAYNAKLAR..... 120

ÖZGEÇMİŞ..... 126

KISALTMA LİSTESİ

SİMGE LİSTESİ

e_i	Hata
F	Faraday sabiti (96485 C/mol)
i_j	Değişken sayısı
I	Akım şiddeti (A)
m	çözünen madde miktarı (g)
m_a	Çözünen maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
q	Akım miktarı (yük)
ε	Tesadüfi hata
β_0	Kesme terimi
β_i	Doğrusal model katsayısı
β_{ii}	Karesel model katsayısı
λ	Dalga boyu
t	Reaksiyon süresi
X_i	Faktör (Bağımsız değişken)
V	Gerilim (Volt)
Y	Cevap (Bağımlı değişken)
z	Çözünen metalin etkiye değeri (Fe =2+, Al =3+)

KISALTMA LİSTESİ

AİBB	Akrilik iplik boya banyosu	4
Al	Aluminyum	4
CYM	Cevap Yüzey Metodu	10
BOI ₅	Biyolojik oksijen ihtiyacı	29
EF	Elektrofenton	30
EK	Elektrokoagülasyon	31
Fe	Demir	33
ISIC	International Standards	37
KK	Kimyasal koagülasyon	50
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı	51
KOI _g	KOI giderimi	60
TOK	Toplam organik karbon	69
YİBB	Yün iplik boya banyosu	70
Sekil 6.4	AİBB anksuları ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'nın KOI giderimi üzerindeki etkisi	70
Sekil 6.5	AİBB anksuları ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'nın renk giderimi üzerindeki etkisi	71
Sekil 6.6	AİBB anksuları ve Fe elektrot için bağlantı pH'nın renk giderim veriminde etkisi (0-15 dk)	72
Sekil 6.7	AİBB anksuları ve Fe elektrot için bağlantı pH'nın KOI giderim veriminde etkisi (0-15 dk)	73
Sekil 6.8	AİBB anksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH'nın KOI giderimi üzerindeki etkisi	73
Sekil 6.9	AİBB anksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH'nın Renk giderimi üzerindeki etkisi	73
Sekil 6.10	AİBB anksuları ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve akımın KOI giderimi üzerindeki etkisi	74
Sekil 6.11	AİBB anksuları ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve akımın Renk giderimi üzerindeki etkisi	74
Sekil 6.12	AİBB anksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve akımın KOI giderimi üzerindeki etkisi	75
Sekil 6.13	AİBB anksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve akımın Renk giderimi üzerindeki etkisi	75
Sekil 6.14	AİBB anksuları ve farklı potansiyel ve Zamanla bağlı KOI giderim verimi (K _{OH} =1300 mg/L, pH=9, H ₂ O ₂ =1200 mg/L, Fe=750 mg/L)	83
Sekil 6.15	AİBB anksuları ve Potansiyel için H ₂ O ₂ ve Fe dozlarının KOI giderimi üzerindeki etkisi	84
Sekil 6.16	AİBB anksuları ve Potansiyel için H ₂ O ₂ ve Fe dozlarının Renk giderimi üzerindeki etkisi	85

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Tekstil elyafları genel sınıflandırması	4
Şekil 2.2	Tekstil endüstrisinde uygulanan genel terbiye işlemi	4
Şekil 2.3	Tekstil endüstrisinde kullanılan doğal elyafların genel sınıflandırması	5
Şekil 2.4	Kimyasal elyafların genel sınıflandırması	10
Şekil 3.1	İki elektrotlu basit bir elektrokoagülasyon reaktörünün kesiti	29
Şekil 3.2	Aluminyum kompleksleri ve pH ilişkisi (Şengül ve Küçükgül 1997).....	30
Şekil 3.3	Elektrokoagülasyonda oluşabilecek polimerik aluminyum türleri (Mollah 2001)	31
Şekil 3.4	Su ortamında Fe kompleksleri ve pH ilişkisi (a) Fe^{3+} ve (b) Fe^{2+} (İrdemez vd., 2006).....	33
Şekil 3.5	Tek kutuplu bağlantı biçimlerinin şematik görünümü.....	37
Şekil 3.6	Çift kutuplu bipolar bağlantı biçiminin şematik görünümü.....	37
Şekil 5.1	Elektrokoagülasyon deney düzeneği.....	50
Şekil 5.2	Fenton deney düzeneği	51
Şekil 6.1	AİBB atıksuları ve Al elektrot için başlangıç pH'ının renk giderim verimine etkisi ($t=15$ dk).....	69
Şekil 6.2	AİBB atıksuları ve Al elektrot için başlangıç pH'ının KOI giderim verimine etkisi ($t=15$ dk).....	69
Şekil 6.3	AİBB atıksuları ve Al elektrot için akım yoğunluğunun renk ve KOI giderim verimine etkisi ($t=15$ dk, $pH=5,3$)	70
Şekil 6.4	AİBB atıksuları ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın KOI giderimi üzerindeki etkisi	70
Şekil 6.5	AİBB atıksuları ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın renk giderimi üzerindeki etkisi	71
Şekil 6.6	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için başlangıç pH'ının renk giderim verimine etkisi ($t=15$ dk).....	72
Şekil 6.7	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için başlangıç pH'ının KOI giderim verimine etkisi ($t=15$ dk).....	72
Şekil 6.8	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın KOI giderimi üzerindeki etkisi	73
Şekil 6.9	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın Renk giderimi üzerindeki etkisi	73
Şekil 6.10	AİBB atıksuları ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi	74
Şekil 6.11	AİBB atıksuları ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi	74
Şekil 6.12	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi	75
Şekil 6.13	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi	75
Şekil 6.14	AİBB atıksuları ve feton prosesi için Zamana bağlı KOI giderim verimi ($KOI_0 = 1500$ mg/L $pH=3$, $H_2O_2 = 1200$ mg/L, $Fe = 750$ mg/L)	83
Şekil 6.15	AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için H_2O_2 ve Fe dozajının KOI giderimi üzerindeki etkisi	84
Şekil 6.16	AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için H_2O_2 ve Fe dozajının Renk giderimi üzerindeki etkisi	85

Şekil 6.17	AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için H_2O_2 ve Fe dozajının TOK giderimi üzerindeki etkisi	86
Şekil 6.18	AİBB için Al(III) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 6,5, giriş KOI=1473 mg/L).....	87
Şekil 6.19	AİBB için Fe(II) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 9, giriş KOI=1473 mg/L).....	88
Şekil 6.20	AİBB için Fe(III) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 7,5, giriş KOI=1473 mg/L).....	88
Şekil 6.21	YİBB ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi (t=20 dk)	97
Şekil 6.22	YİBB ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi (t=20dk)	98
Şekil 6.23	YİBB ve Al elektrot için akım yoğunluğunun renk ve KOI giderim verimine etkisi (t=20 dk, pH=6).....	98
Şekil 6.24	YİBB ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın KOI giderimi üzerindeki etkisi	99
Şekil 6.25	YİBB ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın renk giderimi üzerindeki etkisi	99
Şekil 6.26	YİBB ve Fe elektrot için başlangıç pH'ının renk giderim verimine etkisi (t=20 dk)	100
Şekil 6.27	YİBB ve Fe elektrot için başlangıç pH'ının KOI giderim verimine etkisi (t=15 dk)	100
Şekil 6.28	YİBB ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın KOI giderimi üzerindeki etkisi	101
Şekil 6.29	YİBB ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın Renk giderimi üzerindeki etkisi	101
Şekil 6.30	YİBB ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi	102
Şekil 6.31	YİBB ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi	102
Şekil 6.32	YİBB ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi	103
Şekil 6.33	YİBB ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi	103
Şekil 6.34	YİBB ve Fenton prosesi için pH aralığının belirlenmesi (t=30 dk, Fe^{2+} =400 mg/L, H_2O_2 = 400 mg/L)	104
Şekil 6.35	YİBB ve Fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi (t=30 dk, pH=3,2)	106
Şekil 6.36	YİBB ve Fenton prosesi için Zamana bağlı KOI giderim verimi (pH=3.10, H_2O_2 = 1200 mg/L, Fe =700 mg/L)	110
Şekil 6.37	YİBB ve Fenton prosesi için H_2O_2 ve Fe dozajının KOI giderimi üzerindeki etkisi	111
Şekil 6.38	YİBB için Al(III) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 6,5, giriş KOI=1473 mg/L).....	112
Şekil 6.39	YİBB için Fe(II) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 9, giriş KOI=1473 mg/L).....	112
Şekil 6.40	YİBB için Fe(III) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 7,5, giriş KOI=1473 mg/L).....	113

Şekil 6.41	AİBB ve farklı elektrotlar için enerji tüketimi (Akım yoğunluğu:60 A/m ² , pH=6,3).....	114
Şekil 6.42	YİBB ve farklı elektrotlar için enerji tüketimi (Akım yoğunluğu:60 A/m ² , pH=6,3).....	115
Şekil 6.43	KK deneylerinde ortama verilen Fe(II) ve Fe(III) miktarları için giderilen KOI'ye bağlı oluşan çamur miktarları	115
Şekil 6.44	KK deneylerinde ortama verilen Al (III) miktarı için giderilen KOI'ye bağlı çamur oluşumu.....	116
Şekil 6.45	EK proesesi ve oluşan çamur miktarları	117

Çizelge 5.1	Boyama stajlarının özetleri	49
Çizelge 5.2	Boyama stajları ve kullanılan kimyasallar	49
Çizelge 5.3	Elektrokogülasyon deneyi AİBB için bağımsız değişkenler ve deneyel araştırmalar	55
Çizelge 5.4	Elektrokogülasyon deneyi YİBB için bağımsız değişkenler ve deneyel araştırmalar	55
Çizelge 5.5	Fenton deneyi AİBB için bağımsız değişkenler ve deneyel araştırmalar	56
Çizelge 5.6	Fenton deneyi YİBB için bağımsız değişkenler ve deneyel araştırmalar	56
Çizelge 6.1	AİBB stajları ve Al elektrot için CYM'de kullanılacak akım yoğunluğunun eti etkisini belirlemesi	60
Çizelge 6.2	AİBB stajları ve Fe elektrot için CYM'de kullanılacak akım yoğunluğunun eti etkisini belirlemesi	60
Çizelge 6.3	AİBB stajları ve Al elektrot için deney seti ve sonuçlar	61
Çizelge 6.4	AİBB stajları ve Fe elektrot için deney seti ve sonuçlar	61
Çizelge 6.5	AİBB stajları ve Al elektrot için model seçimi ve kullanılacak araştırmaların istemleri ve sonuçları	63
Çizelge 6.6	AİBB stajları ve Fe elektrot için model seçimi ve kullanılacak araştırmaların istemleri ve sonuçları	63
Çizelge 6.7	AİBB stajları ve Fe elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderimi modellerinin varyans analizi	65
Çizelge 6.8	AİBB stajları ve Fe elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderimi modellerinin varyans analizi	67
Çizelge 6.9	AİBB stajları ve boyu banyosunda kullanılan bazı kimyasallar için stajın etki KOI giderimi	76
Çizelge 6.10	AİBB stajlarında fenton prosesi için pH aralığını belirlemesi (pH=3-10)	77
Çizelge 6.11	AİBB stajlarında fenton prosesi için demir dozu aralığını belirlemesi deney seti 1 (H ₂ O ₂ =400 mg/L, t=30dk)	78
Çizelge 6.12	AİBB stajlarında fenton prosesi için demir dozu aralığını belirlemesi deney seti 2 (H ₂ O ₂ =1600 mg/L, t=30dk)	78
Çizelge 6.13	AİBB stajları ve Fenton prosesi için deney seti ve sonuçlar (KOH ₂ = 500 mg/L)	79
Çizelge 6.14	AİBB stajları ve Fenton prosesi için model seçimi ve kullanılacak araştırmaların istemleri ve sonuçları	80
Çizelge 6.15	AİBB stajları ve fenton prosesi için pH aralığını ve model verilerinin kayıp oranını (KOI ₀ = 1500 mg/L pH=3,2, t=30 dk)	81
Çizelge 6.16	AİBB stajları ve Fenton Prosesi için KOI, Renk ve TOK giderimi modellerinin varyans analizi	82
Çizelge 6.17	AİBB ve elektrofenton prosesi için Fe dozajının KOI ve Renk giderimi verimi deney seti 1 (pH=3, giriş KOI=1440 mg/L, t=30 dk)	89

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Çeşitli hayvansal lifler ve tekstil endüstrisinde kullanım alanları	6
Çizelge 2.2	Yün lifinin kimyasal yapısı ve bileşimi	7
Çizelge 2.3	Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli bitkisel lifler ve kullanım alanları	9
Çizelge 2.4	Kimyasal elyaf üretim yöntemi ve üretilen elyaf tipi	11
Çizelge 2.5	Bazı rejenere protein liflerin hammaddeleri ve kullanım alanı	12
Çizelge 2.6	Elyaf türü ve elyaf türüne uygulanan boyarmaddeler	15
Çizelge 2.7	İleri oksidasyon proseslerinin genel sınıflandırması	27
Çizelge 4.1	Çeşitli oksidant maddelerin oksidasyon gücü (Rodríguez 2003)	42
Çizelge 5.1	Boyahane atıksularının özellikleri	49
Çizelge 5.2	Boyahane atıksuları ve kullanılan kimyasallar	49
Çizelge 5.3	Elektrokoagülasyon deneyi AİBB için bağımsız değişkenler ve deneysel aralıklar	55
Çizelge 5.4	Elektrokoagülasyon deneyi YİBB için bağımsız değişkenler ve deneysel aralıklar	55
Çizelge 5.5	Fenton deneyi AİBB için bağımsız değişkenler ve deneysel aralıklar	56
Çizelge 5.6	Fenton deneyi YİBB için bağımsız değişkenler ve deneysel aralıklar	56
Çizelge 6.1	AİBB atıksuları ve Al elektrot için CYM’de kullanılacak akım yoğunluğunun üst sınırının belirlenmesi	60
Çizelge 6.2	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için CYM’de kullanılacak akım yoğunluğunun üst sınırının belirlenmesi	60
Çizelge 6.3	AİBB atıksuları ve Al elektrot için deney seti ve sonuçlar	61
Çizelge 6.4	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için deney seti ve sonuçlar	61
Çizelge 6.5	AİBB atıksuları ve Al elektrot için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları	63
Çizelge 6.6	AİBB atıksuları ve Fe elektrot için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları	63
Çizelge 6.7	AİBB atıksuları ve Al elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi	66
Çizelge 6.8	AİBB atıksuları ve Fe elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi	67
Çizelge 6.9	AİBB atıksuyu ve boya banyosunda kullanılan bazı kimyasallar için süreye bağlı KOI giderimi	76
Çizelge 6.10	AİBB atıksuyundan fenton prosesi için pH aralığının belirlenmesi (t=30 dk)	77
Çizelge 6.11	AİBB atıksuyundan fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi deney seti 1 ($H_2O_2 = 400 \text{ mg/L}$ t=30dk)	78
Çizelge 6.12	AİBB atıksuyundan fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi deney seti 2 ($H_2O_2 = 1600 \text{ mg/L}$ t=30dk)	78
Çizelge 6.13	AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için deney seti ve sonuçlar ($KOI_0 = 1500 \text{ mg/L}$)	79
Çizelge 6.14	AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları	80
Çizelge 6.15	AİBB atıksuyu ve fenton prosesi için ön çalışma ve model verilerinin karşılaştırılması ($KOI_0 = 1500 \text{ mg/L}$ pH=3.2, t = 30 dk)	81
Çizelge 6.16	AİBB atıksuları ve Fenton Prosesi için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi	82
Çizelge 6.17	AİBB ve elektrofenton prosesi için Fe dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 3, giriş KOI=1440 mg/L t=30 dk)	89

Çizelge 6.18	YİBB ve Al elektrot için CYM’de kullanılacak akım yoğunluğunun üst sınırının belirlenmesi	90
Çizelge 6.19	YİBB ve Fe elektrot için CYM’de kullanılacak akım yoğunluğunun üst sınırının belirlenmesi	90
Çizelge 6.20	YİBB ve Al elektrot için deney seti ve sonuçlar.....	91
Çizelge 6.21	YİBB ve Fe elektrot için deney seti ve sonuçlar.....	92
Çizelge 6.22	YİBB ve Al elektrot için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları.....	93
Çizelge 6.23	YİBB ve Fe elektrot için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları.....	93
Çizelge 6.24	YİBB ve Al elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi	95
Çizelge 6.25	YİBB ve Fe elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi	96
Çizelge 6.26	YİBB ve Fenton prosesi için pH aralığının belirlenmesi (t=30 dk).....	104
Çizelge 6.27	YİBB ve Fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi deney seti 1 ($H_2O_2 = 400$ mg/L)	105
Çizelge 6.28	YİBB ve Fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi deney seti 2 ($H_2O_2 = 1600$ mg/L)	105
Çizelge 6.29	YİBB ve Fenton prosesi için deney seti ve sonuçlar	107
Çizelge 6.30	YİBB ve Fenton prosesi için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları.....	108
Çizelge 6.31	YİBB ve Fenton prosesi için ön çalışma ve model verilerinin karşılaştırılması (pH=3, t = 30 dk $KOI_0 = 1100$ mg/L)	108
Çizelge 6.32	YİBB ve Fenton prosesi için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi	109
Çizelge 6.33	YİBB ve elektrofenton prosesi için Fe dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 3,3, giriş $KOI = 1040$ mg/L t=30 dk)	114
Çizelge 6.34	AİBB için çamur oluşumunun KK, Fenton ve EF prosesleri için karşılaştırılması	117
Çizelge 6.35	YİBB için çamur oluşumunun KK, Fenton ve EF prosesleri için karşılaştırılması	117

ÖNSÖZ

Yoğun çalışma temposuna rağmen tez çalışması boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam sayın Yrd. Doç. Uğur KURT'a

Atıksu numunelerinin temininde her türlü yardımı sağlayan Yaçın Bey ve Feyman hanım'a

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Fatih İlhan'a ve Araş. Gör. Selin TOP'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman destekleyen, tez çalışmam boyunca her türlü fedakarlığı ve sabrı gösteren sevgili Annem, Babam ve Kardeşime tüm kalbim ve sevgimle teşekkür ederim.

Anahtar Kelimeler : Fenton, Elektrokatalizasyon, kükürlü anksiyen, elektrokatalizasyon, Çevre

Yöntem Metodu

ÖZET

Tekstil endüstrisi bol miktarda su tüketen buna karşılık ülkemizin ekonomik ve endüstriyel faaliyetleri açısından önemli rol oynayan sektörlerden birisidir. Bu durum alıcı su ortamları üzerinde Tekstil Sektöründen kaynaklı kirlenme tehditinin boyutunu da artırmaktadır.

Bu tez çalışmasında akrilik ve yün iplik boyahane atıksuları için Fenton, EK., KK ve EF proseslerinin arıtma performansları KOI ve renk parametreleri üzerinden incelenmiş, her bir prosesin birbirleriyle olan avantaj ve dezavantajları irdelenmiştir. E.K ve Fenton prosesleri için deneysel kurgu ve sonuçların değerlendirilmesinde cevap yüzey istatistiksel modeli kullanılmıştır.

Deneysel sonuçlar doğrultusunda EK ve Fenton prosesleri ile rengin yüksek oranda giderilebildiği KOI gideriminde ise EK prosesinin kısmen etkili olduğu görülmüştür. EK prosesi ile KOI ve renk gideriminde optimum pH, Al elektrotlar için pH= 5.2 – 5.8, Fe elektrotlar içinse pH=6,7-7 aralığında elde edilmiştir. EK prosesi için KOI giderimi %30-40 Renk giderimi ise %85-95 oranlarında gerçekleşmiştir. EK prosesinde kullanılan elektrotlar, enerji tüketimi ve giderilen KOI başına oluşan çamur miktarlarına göre karşılaştırıldığında Fe elektrotların daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir.

Fenton prosesinde boya banyosu tipine bağlı olarak 700-800 mg/L (12,5-14 mM) Fe^{2+} ve 1200 mg/L (35,29 mM) H_2O_2 dozajlarında %70-82 oranında KOI giderimi ve >%95 oranında renk giderimi sağlanmıştır. Fenton prosesi için optimum pH= 3 - 3,10 olarak belirlenmiştir. Elektrofenton deneylerinde ise Fenton deneylerine benzer oranda KOI giderimi elde edilmiştir. Giderilen KOI başına oluşan çamur miktarı açısından Fenton, EF ve KK prosesleri karşılaştırıldığında en az kg çamur/ kg KOI oranının EF prosesinde en çok kg çamur /kg KOI oranının ise KK prosesinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Fenton, Elektrokoagülasyon, tekstil atıksuyu, elektrofenton, Cevap Yüzey Metodu

ABSTRACT

Textile industry is one of the important industries which play important role in our country in economical aspects although it has a high water consumption. This situation increases the threat of pollution from textile industry for the receiving water bodies

In this study, effectiveness of Fenton, EC, CC and EF treatment processes were investigated for acrylic and woolen thread dyehouse effluent on the basis of COD and color removal and compared their advantage or disadvantage. Response surface experimental design method was took advantage for Fenton and EC processes to create experimental design and evaluate the data. CC and EF experiments were also used to compared with obtained results from Fenton and EC experiments.

In the light of experimental results, High color removal was observed for Fenton and EC processes and low COD removal for EC process. It was obtained for EC process on the basis of COD and color removal that the optimum pH range for Al and Fe electrodes was pH=5,2 - 5,8 and pH=6,7 -7 respectively. EC process showed COD and color removal performans in the range of %30-40 for COD removal and %85-95 for color removal in experimental conditions. When the electrodes used in EC process were compared according to energy consumption and sludge production per COD removed, it was observed that Fe electrodes was superior to Al electrodes.

Fenton process provided %70-82 COD and >%95 color removal rate during the experiments for the 700-800 mg/L (12.5 mM -14 mM) Fe^{2+} and 1200 mg/L (35.29 mM) H_2O_2 dosages respectively. Optimum pH =3-3,10 was obtained for the Fenton process. Similar COD removal performans was observed for Electrofenton and Fenton process. When Fenton, EF and CC process were compared in the aspects of sludge produced per COD removed, lowest kg sludge / kg COD ratio for EF process and highest sludge / kg COD ratio for EF process was observed.

Keywords: Fenton, Electrocoagulation, textile wastewater, electrofenton, Response Surface Metho

1. GİRİŞ

Günümüzde aşırı artan dünya nüfusu, kontrolsüz kaynak tüketimi ve sanayileşme çevre üzerinde ağır bir baskı oluşturmuş ve 21. yüzyıl dünyasının yüzleşmek zorunda olduğu önemli bir sorun haline almıştır. Mevcut çevre sorunları arasında su kaynaklarının kirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Yapılan tahminlere göre dünya üzerinde 1,1 milyar insan sağlıklı su kaynaklarından yoksun olarak yaşamını sürdürme tehdidi ile karşı karşıyadır (BM, 2006).

Kirletici kaynakları arasında endüstriyel faaliyetler önemli bir yer tutar. Endüstriyel kirlenmenin önlenmesi ve su kaynaklarının korunması açısından tekstil endüstrisi, üzerinde durulması gereken sektörlerden birisidir. Tekstil endüstrisinin gelişmekte olan ülkelerin ihracatında ve istihdamında önemli bir konuma sahip olması konuyu daha da hassas kılmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları genellikle yüksek KOI, kuvvetli renk, yüksek pH ve düşük biyolojik ayrıştırılabilirlik ile karakterize edilmekle birlikte (Pons vd., 2005; Kobya vd., 2006, 2007) bu endüstrinin pek çok alt dalının olması oldukça değişken yapı ve hacimler de atıksu üretilmesine neden olur. Özellikle ön terbiye (yıkama) ve renklendirme işlemlerinde (boyama) önemli miktarda su tüketilir.

Boyama banyosu atıksuları arıtılmadan alıcı ortama verildiklerinde alıcı ortamlarda yardımcı kimyasallardan kaynaklı kirliliğe, boyarmaddelerden kaynaklı renk ve toksisiteye sebep olurlar. Renk parametresi genellikle estetik açıdan bir sorunmuş gibi algılanmasına karşın yüksek seviyelere ulaştığında alıcı ortama güneş ışığının geçişini engellemekte, alıcı ortamın tekrar oksijenlenme kapasitesini düşürmekte ve su ortamındaki canlı yaşamını tehdit etmektedir (Daneshvar vd., 2006a; Eyvaz vd., 2009;). Özellikle azo grubu boyar maddelerin büyük bir bölümünün alıcı su ortamları açısından toksik etkilere sahip olduğu bilinmektedir. (Chaudri ve Tantak, 2006; Çınar vd., 2008)

Tekstil endüstrisi atıksularının oldukça değişken karakterde olması arıtma yöntemlerinde yapılacak bir genellemeyi zorlaştırmakta ve her bir üretim tesisinin ayrı ayrı ele alınmasını gerektirmektedir. Kullanılan mevcut konvansiyonel arıtma yöntemleri arasında; biyolojik prosesler, fiziksel-kimyasal prosesler, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon yer alır.

Aktif çamur gibi klasik biyolojik prosesler, uygulanan yöntemler arasında en ucuzu ve çevre dostu olmalarına karşın boyarmaddelerin bakterilerin büyümesi üzerinde inhibe edici özelliklerinin olması, tekstil atıksularının karakterindeki değişiklikler kullanımlarını sınırlamaktadır (Kim vd. 2002, 2004; Madeira vd., 2009; Sun vd., 2009).

Elektrokoagülasyon prosesinin kimyasal koagülasyona göre daha az çamur oluşturmaması, ekonomik uygunluğu, ve renk giderim verimi tekstil atıksuları ile yapılan çalışmalara konu olmasını sağlamıştır. İleri oksidasyon yöntemleri arasında fenton prosesi ise biyolojik ayrışmaya dirençli veya toksik karakterdeki atıksuların oksidasyonu ve renk giderimi için uygun bir proses olarak göze çarpmaktadır. Ayrıca diğer kimyasal arıtma yöntemlerine nazaran daha az çamur oluşumu da bu prosese önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinin bir alt kolu olan boyahane atıksularının fenton ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile arıtılması, renk ve KOI giderim verimlerinin, oluşan çamur miktarlarının tespit edilmesi, boyahane atıksularının karakterinde meydana gelen değişikliklerin etkisinin incelenmesidir.

Bu amaçla, Fenton ve elektrokoagülasyon prosesleri için arıtma verimi üzerinde etkili olan değişkenler cevap yüzey deneysel tasarım metodu kullanılarak incelenmiş ve optimum değerler elde edilmeye çalışılmıştır. Uygulanan arıtma proseslerinin boyahane atıksularında meydana gelen değişimlere vereceği tepkiyi görebilmek amacıyla deneyler yünlülük ve akrilik boya banyoları için ayrı ayrı yürütülmüştür.

Deneysel çalışmaların sonunda karşılaştırma yapabilmek amacıyla elektrokoagülasyon ve fenton prosesleri için elde edilen optimum dozajlar doğrultusunda kimyasal koagülasyon ve elektrofenton prosesleri için mini bir deney seti yapılmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Tekstil endüstrisi üretim biçimleri açısından çok sayıda alt dalı olan bir endüstridir. ISIC sınıflandırmasına göre tekstil sanayi 2 ana bölüm ve 14 alt sınıfa ayrılmıştır. Bununla birlikte bu sektördeki üretimler en genel anlamda 5 ana grup altında incelenebilmektedir. Bunlar sırasıyla;

- Elyaf Üretimi
- İplik Üretimi
- Kumaş Üretimi
- Terbiye (Boya - apre)
- Nihai mamul üretimini (konfeksiyon) kapsar.

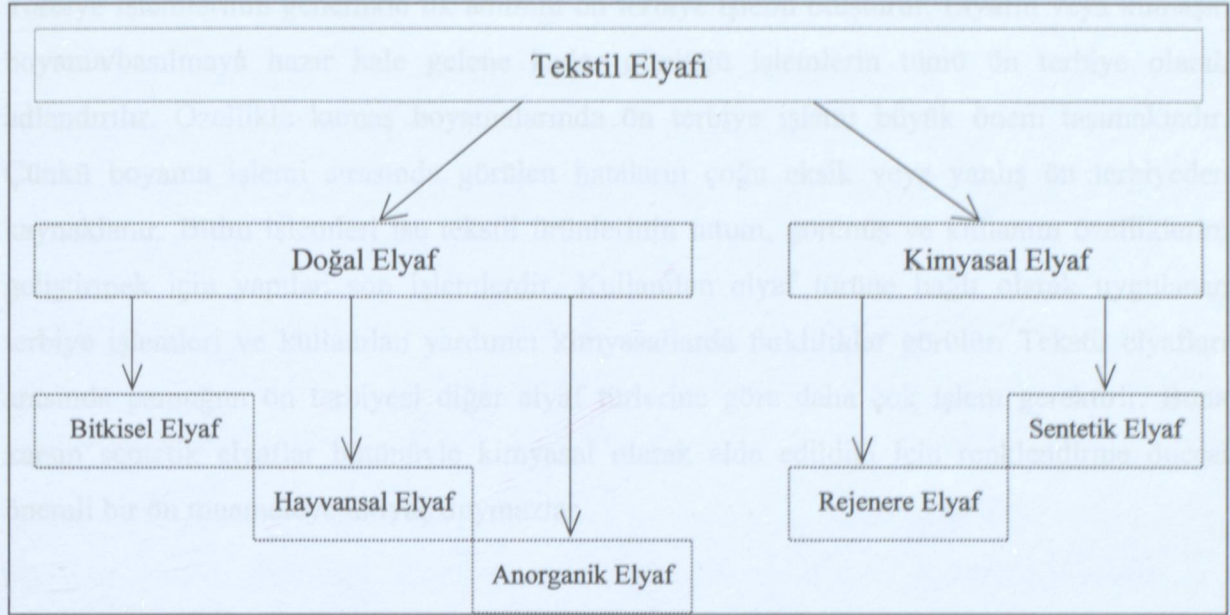
Bu üretim yöntemlerinde kullanılan proses ve işlemler işlenen elyafa bağlı olmaksızın tanım olarak birbirine benzerdir. Bununla birlikte kullanılan elyafın tipine bağlı olarak işlemlerin uygulanış biçimi ve kullanılan yardımcı kimyasallar değişebilmektedir. Dolayısıyla oluşan atıksuların karakterinde elyaf tipine ve uygulanan işleme bağlı olarak değişiklikler meydana gelir.

Özellikle ön terbiye, renklendirme ve terbiye işlemleri sonrasında oluşan atıksuların karakteri kullanılan elyaf tipine önemli ölçüde bağlıdır. Bu nedenle tekstil endüstrisinde kullanılan elyaflar ve boyarmadder sırasıyla bölüm 2.1 ve 2.2’de tanımlanmıştır

2.1 Kullanılan Elyaf Türleri ve Uygulanan Temel İşlemler

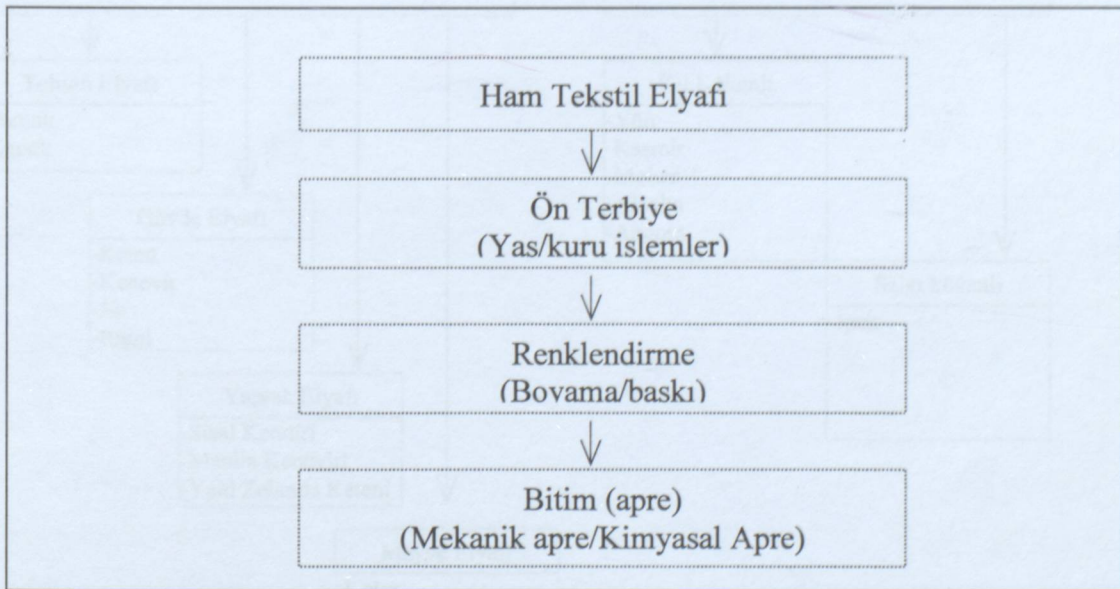
Tekstil endüstrisinde lifler; belirli uzunluk, incelik ve mukavemeti olan, yumuşak, sarılmaya eğilmeye ve bükülmeye uygun maddeler olarak tanımlanmaktadır. Tekstil endüstrisinin önemli bir hammaddesi olan liflerin bir araya gelmesi ile elyaflar oluşmaktadır.

Tekstil endüstrisinde kullanılan elyaflar çok çeşitli olmakla birlikte genellikle doğal ve kimyasal elyaflar olarak iki ana grup altında (Şekil 2.1) incelenirler. Günümüzde tekstil mamulleri tek bir elyaf tipinden üretilbildiği gibi farklı elyafların belirli oranlarda karıştırılmaları ile de üretilmektedir.



Şekil 2.1 Tekstil elyafları genel sınıflandırması

Kullanılacak olan ham elyaflar görünüş ve kullanılabilirlik açısından uygun durumda değildir. Ham elyafın (iplik veya kumaş halinde) görünüm ve kullanım açısından istenilen hale getirilmesi amacıyla terbiye işlemi (Şekil 2.2) uygulanması gerekmektedir. Terbiye işlemi genel anlamda ön terbiye, renklendirme ve bitim işlemlerinin tümünü kapsar. Fakat daha dar anlamda sadece bitim işlemlerini ifade etmek amacıyla da kullanılabilmektedir.

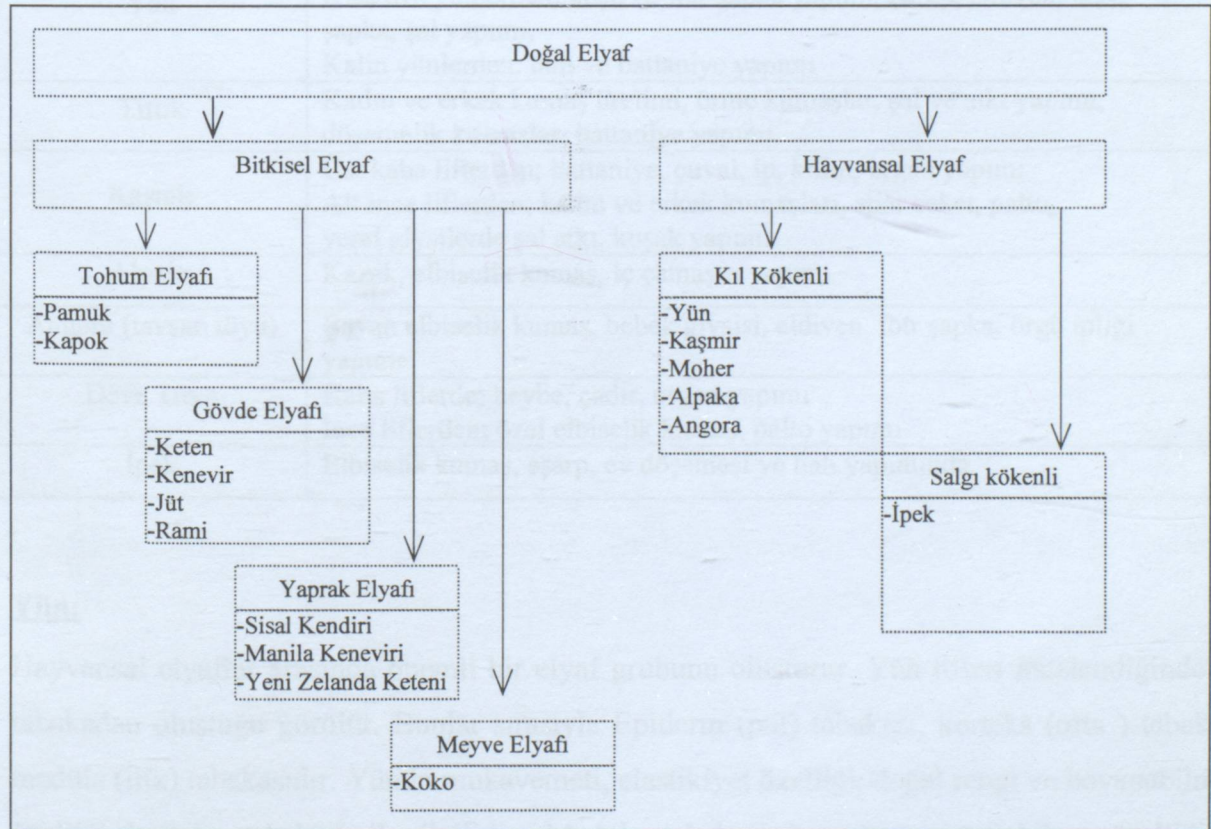


Şekil 2.2 Tekstil endüstrisinde uygulanan genel terbiye işlemi

Terbiye işlemlerinin genellikle ilk adımını ön terbiye işlemi oluşturur. Elyafın veya kumaşın boyama/basılmaya hazır hale gelene kadar gördüğü işlemlerin tümü ön terbiye olarak adlandırılır. Özellikle kumaş boyamalarında ön terbiye işlemi büyük önem taşımaktadır. Çünkü boyama işlemi sırasında görülen hataların çoğu eksik veya yanlış ön terbiyeden kaynaklanır. Bitim işlemleri ise tekstil ürünlerinin tutum, görünüş ve kullanım özelliklerini geliştirmek için yapılan son işlemlerdir. Kullanılan elyaf türüne bağlı olarak uygulanan terbiye işlemleri ve kullanılan yardımcı kimyasallarda farklılıklar görülür. Tekstil elyafları arasında pamuğun ön terbiyesi diğer elyaf türlerine göre daha çok işlem gerektirir. Buna karşın sentetik elyaflar bütünüyle kimyasal olarak elde edildiği için renklendirme öncesi önemli bir ön muameleye ihtiyaç duymazlar.

2.1.1 Doğal Elyaf

Tekstil endüstrisinde kullanılan doğal elyafların genel sınıflandırması Şekil 2.3'te yer almaktadır.



Şekil 2.3 Tekstil endüstrisinde kullanılan doğal elyafların genel sınıflandırması

2.1.1.1 Hayvansal Elyaf

Yıllık üretim miktarları dünya elyaf üretiminin küçük bir bölümünü oluşturmalarına (%10 dan az) karşın hayvansal elyaflar, dünya tekstil ticaretinde önemli bir role sahiptir. Hayvansal elyafların ana yapı maddesi proteinlerdir. Genellikle kıl kökenli ve salgı kökenli olarak iki ana grup altında incelenirler.

Hayvansal elyaflar arasında en önemlileri yün ve ipektir. Yün ve ipek lifi protein içeriğinden dolayı boyanma açısından benzerlik gösterir. Kıl kökenli elyaf olan yünün ana yapısını keratin salgı kökenli olan ipeğin ana yapısını ise fibroin adı verilen protein oluşturmaktadır.

İpek ve yün dışında kullanılan diğer hayvansal lifler arasında tavşan tüyü, tiftik, kaşmir, deve tüyü, alpaga yer almaktadır. Çizelge 2.1’de çeşitli hayvansal lifler ve kullanım alanları yer almaktadır.

Çizelge 2.1 Çeşitli hayvansal lifler ve tekstil endüstrisinde kullanım alanları

Hayvansal Lif	Kullanım alanı
Yün	Elbiselik kumaş yapımı, Kısa lifli yünlerden: keçe ve fötr şapka yapımı, çorap, eldiven, bere, şapka, şal yapımı, Kalın yünlerden: halı ve battaniye yapımı
Tiftik	Kadın ve erkek kumaş üretimi, örme kumaşlar, şal ve atkı yapımı, döşemelik kumaşlar, battaniye yapımı
Kaşmir	Üst kaba liflerden; battaniye, çuval, ip, kilim, organ yapımı Alt ince liflerden; kadın ve erkek kumaşları, spor ceket, palto, yerel giysilerde şal atkı, kuşak yapımı
Alpaka	Kazak, elbiselik kumaş, iç çamaşırı yapımı
Angora (tavşan tüyü)	Bayan elbiselik kumaş, bebek giysisi, eldiven, fötr şapka, örgü ipliği yapımı
Deve Tüyü	Kaba liflerde; heybe, çadır, organ yapımı İnce liflerden; özel elbiselik kumaş, palto yapımı
İpek	Elbiselik kumaş, eşarp, ev döşemesi ve halı yapımında

Yün:

Hayvansal elyaflar arasında önemli bir elyaf grubunu oluşturur. Yün lifleri incelendiğinde 3 tabakadan oluştuğu görülür. Bunlar sırasıyla Epiderm (pul) tabakası, korteks (orta) tabaka, medüla (ilik) tabakasıdır. Yünün mukavemeti, elastikiyet özelliği, doğal rengi ve boyanabilme özelliği korteks tabakası ile ilgilidir. Medula tabakası ise yünün eğrilebilme özelliğini düşürdüğü için yün lifinde istenmez.

Ham yün lifi ile yıkanmış yünün bileşimi birbirinden oldukça farklıdır. Temizlenmemiş yünde deri içindeki yağ ve ter bezlerinden ileri gelen yağlar, vakslar ve ter tuzları, hayvanın yaşadığı ortamdan gelen ot, toprak ve dışkı atıkları bulunmaktadır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2 Yün lifinin kimyasal yapısı ve bileşimi

Yünün yapısı	Yünün bileşimi
Keratin (Yün proteini)	%33
Kir ve pislik	%26
Ter Tuzları	%28
Yün vaksı	%12
Anorganik maddeler	%1

Yünlü mamullere uygulanan ön terbiye sırasıyla aşağıdaki işlemleri kapsar.

- *yıkama,*
- *karbonizasyon,*
- *ağartma,*
- *krablama*
- *dinkleme*

Yıkama işleminde amaç hayvanın teri, yağı gibi doğal kirlerin, çöp ot diken gibi yapışan kirlerin giderilmesidir. Yünün ön terbiyesindeki en önemli işlemdir. Yünlü mamuller fazla hareket ve mekanik etkiler karşısında keçeleşme özelliği gösterirler. Ayrıca bazik işlemlere, özellikle yüksek sıcaklıklarda yapılan bazik işlemlere karşı hassastır. Bu nedenle yıkama işlemi esnasında bu hususlara dikkat edilmesi gerekir.

Yünün yıkanması amacıyla genellikle Soda-sabun yıkaması, soda-deterjan yıkaması, nötr deterjan yıkaması, asidik ortamda yıkama, yün terinde yıkama gibi yöntemler kullanılmaktadır. Yün lifinin temizlenmesi açısından ülkemizde en yaygın kullanılan yöntem soda-sabun yıkamasıdır. Yıkama banyosundaki bazik ortama dikkat edildiği takdirde yün lifine zarar vermeden iyi bir temizleme elde edilir. Soda-sabun yöntemi ile yıkanmış olan yün lifi daha sonraki işlemlerde indirgen maddelerden daha az etkilenir. Yün lifinin yıkanması sırasında alkali olarak kullanılan soda hem bazik ortamı sağlar, hem de lif içinde yağları sabunlaştırarak temizlik derecesini yükseltir.

Soda-deterjan yıkaması ise soda-sabun yöntemine benzemekle birlikte soda-sabun yöntemi kadar uygulama alanı bulamamıştır. Bu yöntemde yıkanan yünlerin temizlik derecesinin daha yüksek olmasına ve iplik yapımı sırasında daha rahat çalışmaya olanak sağlamasına karşın yüksek maliyeti nedeniyle ülkemizde tercih edilmemektedir.

Yün yıkama işleminde kullanılan ancak ülkemizde fazla uygulama alanı bulamayan bir diğer yöntem ise yün terinde yıkama yöntemidir. Suda çözünen yün terinde bulunan organik asitlerin potasyum tuzları iyi bir yıkama etkisine sahiptir. Bu nedenle kapalı devre çalışan özel yıkama makineleri kullanılarak yün terinde yıkama yapılabilmektedir. Ancak bu yöntem sonrasında iyi bir temizlik sağlanamadığı için sonrasında hafif bir sabun veya deterjan ile yıkama işlemine ihtiyaç duyulur.

Karbonizasyon ise yıkanma işlemi esnasında yün lifinden uzaklaştırılamayan ot diken gibi bitkisel artıkların giderilmesi için uygulanan işlemdir. Yıkama işlemi kadar önemlidir. Karbonizasyon işlemi yünlü mamulün boyanma özelliğini etkilediği için düzgün yapılması önem taşır. Genellikle tek bir uygulama biçimi mevcuttur. Bu uygulamada sırasıyla,

- Asit çözeltisi ile emdirmeye
- Mekanik yöntemle fazla suyun uzaklaştırılması
- Ön kurutma
- Kömürleştirme

adımları uygulanır.

Yünlü mamuller genellikle koyu renkli kullanıldığı için ağartma işlemine fazla gerek duyulmaz. Bununla birlikte beyaz kullanılacak trikotajlar, açık renklere boyanacak kumaş ve trikotajlar, baskı yapılacak kumaşlar söz konusu olduğunda ağartma (beyazlatma) işlemi uygulanır.

2.1.1.2 Bitkisel Elyaf

Bitkilerin yapı taşının selüloz olması nedeniyle selülozik elyaf olarak da bilinirler. Bitkisel elyaflar arasında kullanım yoğunluğu açısından pamuk en önemli tekstil lifi niteliğini taşır. Bununla birlikte diğer hiçbir selülozik elyafın veremediği doğallığı, yumuşaklığı ve serinliği sağlayan bambu elyafı 21. yüzyılın elyafı olarak tanımlanmaktadır. Bambu elyafının bu özelliği ipek ve kaşmir ile mukayese edilmesine neden olmaktadır.

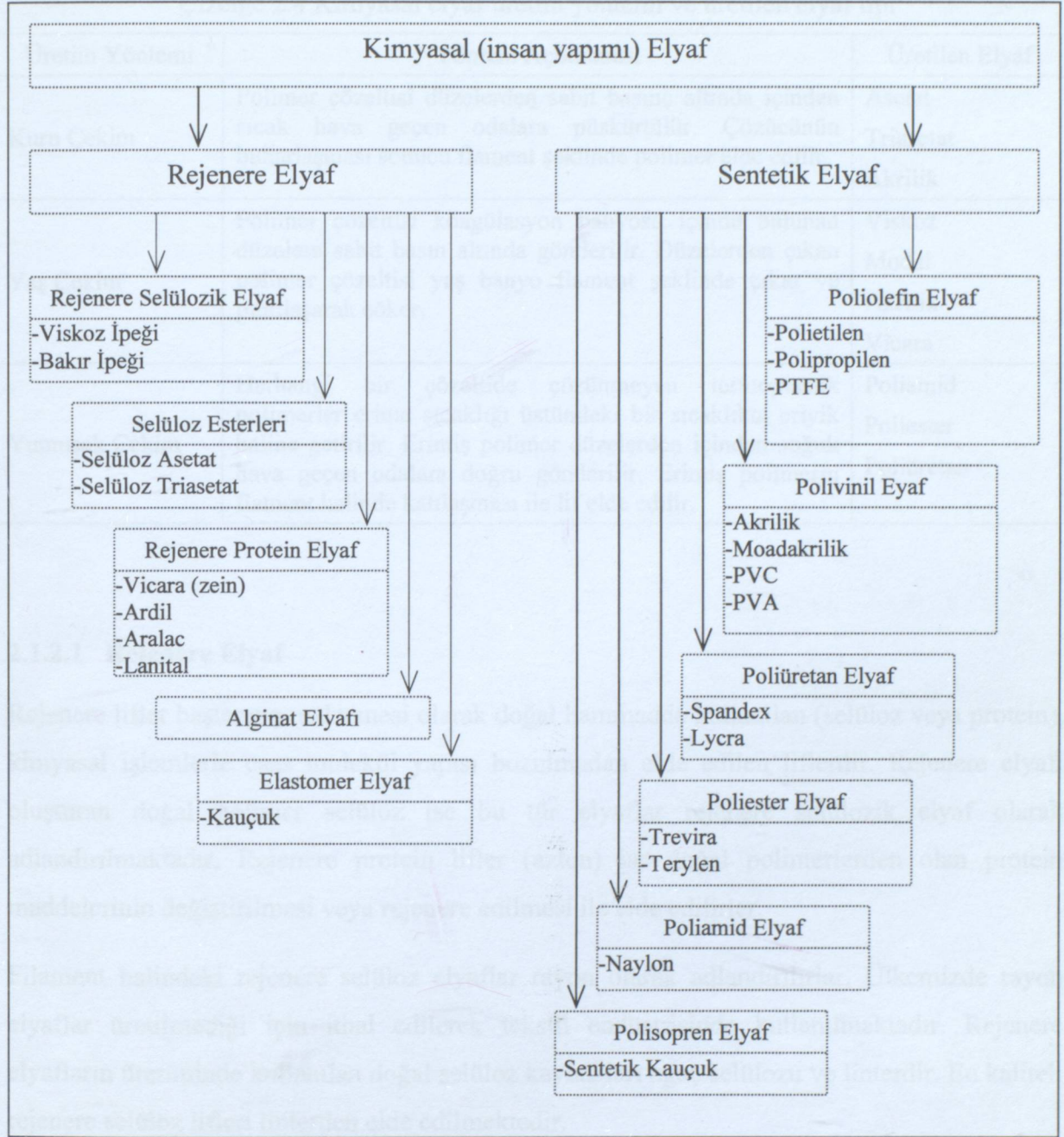
Çizelge 2.3’de çeşitli bitkisel lifler ve tekstil endüstrisindeki kullanım alanları yer almaktadır.

Çizelge 2.3 Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli bitkisel lifler ve kullanım alanları

Bitkisel Lif	Kullanım alanı
Pamuk	Suyu emme kapasitesi yüksek olması nedeniyle iç giyimde. T-Shirt, Swith Shirt, ceket, gömlek, yelek, pantolon, perdelik, döşemelik, havlu, bornoz, sargı, bandaj üretiminde
Keten	Genellikle serin tutması açısından yazlık giyim ürünlerinde, pantolon, ceket üretiminde, su tesisatları için lif kullanımı, halat yapımı
Kenevir	Genellikle halat, urgan, yelken, çadır bezi, çuval ve halı çözgü ipliğinde yapımında
Jüt	Çuval, ip, sicim ve örtü kumaş yapımında
Bambu Lifi	İç ve dış giyim, çorap, battaniye, havlu, tıbbi giyim, yatak çarşafı, nevresim, perde yapımı
Sisal	Örme işlerinde, gemi halatlarında, tarım ve denizcilikte bağlama malzemesi olarak
Manila Keneviri (abaca)	Abaca lifleri sağlamlığı ve nem çekici özelliğinin azlığından dolayı yelken bezleri, gemi halatları yapımında, kaba dokuma kumaşları ve yasyık dolgu malzemesi yapımında
Koko Lifi	Çuval ve gemi halatı imalatı, paspas ve fırça yapımında

2.1.2 Kimyasal Elyaf

Kimyasal lifler, doğal polimerlerden (odun, bitkisel veya hayvansal kökenli proteinler, kauçuk vb.) veya sentetik polimerlerden bir takım kimyasal ve fiziksel yöntemlerle filament halinde elde edilen tekstil hammaddeleridir. Artan nüfus ve gelişen teknolojiye bağlı olarak doğal elyafların mevcut ihtiyacı karşılayamaması kimyasal liflerin doğuşuna neden olmuştur. Kimyasal lifler rejenere ve sentetik lifler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Kimyasal elyafların genel sınıflandırması

Kimyasal elyafların üretiminde genellikle kuru çekim, yaş çekim ve yumuşak çekim yöntemleri uygulanmaktadır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4 Kimyasal elyaf üretim yöntemi ve üretilen elyaf tipi

Üretim Yöntemi	Yöntem Açıklaması	Üretilen Elyaf
Kuru Çekim	Polimer çözeltisi düzelerden sabit basınç altında içinden sıcak hava geçen odalara püskürtülür. Çözücünün buharlaşması sonucu filament şeklinde polimer elde edilir.	Asetat Triasetat Akrilik
Yaş Çekim	Polimer çözeltisi koagülasyon banyosu içinde bulunan düzelerden sabit basın altında gönderilir. Düzelerden çıkan polimer çözeltisi yaş banyo filament şeklinde çıkar ve pıhtılaşarak çöker.	Viskoz Modal Akrilik Vicara
Yumuşak Çekim	Herhangi bir çözeltide çözünmeyen termoplastik polimerler erime sıcaklığı üstündeki bir sıcaklıkta eriyik haline getirilir. Erimiş polimer düzelerden içinden soğuk hava geçen odalara doğru gönderilir. Erimiş polimerin filament halinde katılaşması ile lif elde edilir.	Poliamid Poliester Poliüretan

2.1.2.1 Rejenere Elyaf

Rejenere lifler başlangıç malzemesi olarak doğal hammadde kullanılan (selüloz veya protein), kimyasal işlemlerle esas molekül yapısı bozulmadan elde edilen liflerdir. Rejenere elyafı oluşturan doğal polimer selüloz ise bu tür elyaflar rejenere selülozik elyaf olarak adlandırılmaktadır. Rejenere protein lifler (azlon) ise doğal polimerlerden olan protein maddelerinin değiştirilmesi veya rejenere edilmesi ile elde edilirler.

Filament halindeki rejenere selüloz elyaflar rayon olarak adlandırılırlar. Ülkemizde rayon elyaflar üretilmediği için ithal edilerek tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Rejenere elyafların üretiminde kullanılan doğal selüloz kaynakları ağaç selülozu ve linterdir. En kaliteli rejenere selüloz lifleri linterden elde edilmektedir.

Selüloz kökenli rejenere elyaf lifleri şunlardır;

- Viskoz lifleri
- modal lifleri
- Asetat lifleri
- Triasetat lifleri
- Nitrat rayonu
- Bakır rayonu

Rejenere protein elyaf elde etmek amacıyla hayvansal protein olarak genellikle süt kazeini, bitkisel protein olarak mısır protein, soya fasulyesi, yer fıstığı proteinleri kullanılmaktadır. Genel üretim metodunda protein içeren başlangıç hammaddesinden protein ayrıştırılmakta, uygun bir çözücünde çözündürülmektedir. Yaş veya kuru çekim yöntemleri kullanılarak bu çözeltiden filament elde edilmektedir. Çizelge 2.5’de çeşitli rejenere protein elyaflar ve kullanım alanları yer almaktadır

Çizelge 2.5 Bazı rejenere protein liflerin hammaddeleri ve kullanım alanı

Rejenere Lif	Protein tipi	Hammadde	Kullanım Alanı
Vicara	Bitkisel	Mısır proteini (zein)	Yün, pamuk, viskon ve naylonla karıştırılarak kadın ve erkek giysi kumaşları, triko ve jarse kumaşlar, bebek giysileri ve battaniye üretimi
Ardil	Bitkisel	Yağı alınmış yer fıstığı proteini	Yün, pamuk ve rayon ile karıştırılarak üst giyim amaçlı kumaş üretimi
Silkool	Bitkisel	Soya fasulyesi proteini	Diğer kimyasal veya doğal liflerle karıştırılarak üst giyim amaçlı kumaş üretimi
Kazein	Hayvansal	Yağı alınmış süt proteini	Trikotaj ürün üretimi

2.1.2.2 Sentetik Elyaf

Sentetik lifler sentez yoluyla üretilen polimerlerden kimyasal lif çekim yöntemleri kullanılarak elde edilen liflerdir. Başlangıçta doğal liflerin yerini tutması amacıyla üretilen sentetik lifler günümüzde farklı tüketici taleplerinin karşılanması için çeşitli özellikler geliştirilerek üretilmektedir.

Sentetik lifler genellikle beş grupta incelenirler

Poliester lifleri (terilen, trevira) : Poliester lifleri en çok kullanılan sentetik tekstil lifleridir. Bir dialkol ile bir dikarboksilik asidin kondenzasyonu ile elde edilirler. Poliester liflerin üretiminde genellikle iki yöntem kullanılır. İlk yöntemde etilen glikol ve dimetiltetraftalat başlangıç maddesi olarak alınır. İkinci yöntemde ise başlangıç maddesi olarak etilen glikol ve dimetil tereftalik asit kullanılır.

Poliester lifleri tek başına kullanılabileceği gibi diğer tekstil lifleri ile karıştırılarak kullanılabilmektedir. En çok pamuk lifleri ile karıştırılarak kullanılan poliester lifleri yün, akrilik, ipek, viskoz, keten lifleri ile beraber kullanılabilmektedir.

Poliamid lifleri (nylon 6, nylon 6.6, nylon 1.1) : Dünyada üretilen ilk sentetik elyaf olan Poliamid lifler için genellikle nylon sözcüğü kullanılmaktadır. Poliamid lifler içinde en çok üretilen iki tür vardır. Bunlar nylon 6 ve nylon 6.6 olarak adlandırılırlar. Nylon 6 ve nylon 6.6 liflerinin kullanım alanları birbirine benzemekle birlikte bazı özellikleri nedeniyle ayrıldıkları noktalar bulunur. Nylon 6'nın tutumu, nylon 6.6'ya göre daha yumuşak olduğundan özellikle trikolarda ve tekstüre ipliklerin yapımında daha çok kullanılır. Hem nylon 6 hem de nylon 6.6 lifleri çadır, balık ağı, otomobil lastiği, yatak örtüsü, halı yapımında kullanılabilmektedir.

Polivinil Lifleri : Polivinil lifleri 4 ana grupta toplanır. Bunlar sırasıyla, poliakrilonitril lifleri, polivinil klorür lifleri, poliviniliden klorür lifleri, polivinil alkol lifleridir.

Poliakrilonitril lifleri akrilik ve mod akrilik lifleri olarak iki grupta toplanır. Akrilik liflerinde akrilonitril polimerleri %85 oranında bulunur. Buna karşın modakrilik lifleri %35-85 arasında akrilonitril polimerlerine sahiptir. Akrilik lifler, tutumlarının yün lifine benzemesi, bakımlarının yün lifine göre basit olması ve hafif olmaları nedeniyle piyasada aranılır lifler arasında yer almaktadır. Ayrıca yün ile karıştırılarak maliyet azaltılması amacıyla da kullanılmaktadırlar.

Diğer polivinil liflerinden biri olan poliviniliden klorür lifleri, %80'den fazla vinil klorür bulunan polimer maddelerden çekilmiş lifler olarak tanımlanırlar. Güneş ışığına dayanıklı olmaları kolay temizlenebilmeleri ve leke tutmamaları nedeniyle genellikle otomobil döşemelerinde ve dış mekanlar da kullanılırlar.

Yaş eğirme yöntemiyle üretilen polivinil alkol lifleri ise çeşitli filtreler, balık ağı ve spor giysilerinin yapımında kullanılmaktadır. Bu lifler ayrıca pamuk, viskoz ve ipek lifleri ile karıştırılarak eşarp ve fular yapımında kullanılabilmektedir.

Poliolefin Lifleri: Poliolefin lifleri, doymamış hidrokarbonların polimerleşmesi ile elde edilen liflerdir. Poliolefin lifleri polietilen lifleri, polipropilen lifleri, politetrafluoroetilen (teflon) lifleri olmak üzere 3 ana grupta incelenirler.

Polipropilen lifleri çeşitli giysilerde, döşemelik kumaş, halı ve endüstriyel alanda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Tek başlarına veya diğer liflerle karıştırılarak kullanılabilirler.

politetrafluoroetilen (teflon) lifleri, tetrafluoroetilen gazının yüksek basınç altında su ile birlikte polimerleşmesi ile elde edilirler. Yanmaya ve kimyasal reaktiflere karşı koruyucu kumaşların yapımında, filtre bezleri ve uzay giysilerinin yapımında kullanılırlar.

Diğer poliolefin lifleri arasında yer alan polietilen lifleri ise tekstil sanayinde büyük bir öneme sahip değildir. Genellikle otomobil ve uçak döşemelerinde, kimyasallara karşı dayanıklı kumaşların üretiminde kullanılırlar.

2.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler

Bir cismin renklendirilmesi, renklendirilecek cismin yüzeyinin renk verici madde ile kaplanması veya cismin kendisinin renkli hale getirilmesi şeklinde iki farklı yöntemle gerçekleştirilir. İlk yöntemde kullanılan renk verici maddeler boya olarak adlandırılır. Boyalar, cismin yüzeyine fiziksel olarak bağlanırlar ve kazınabilir bir film tabakası oluşturarak cismi renkli hale getirirler. Buna karşılık cisimlerin kendilerinin renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boyarmadde adı verilmektedir. Boyarmaddeler renklendirilecek cisim ile devamlı ve dayanıklı bir biçimde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle bu bağlanma kimyasal veya fiziko-kimyasal yollarla gerçekleşir. Tekstil endüstrisinde de ürünlerin renklendirilmesi amacıyla boyarmaddelerden faydalanılmaktadır.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler boyadıkları tekstil liflerine, kimyasal yapılarına, uygulama yöntemlerine ve suda çözünürlüklerine göre sınıflandırılabilirler. Ancak boyar maddelerin farklı lif tiplerine karşı farklı kimyasal ilgi göstermeleri nedeniyle boyadıkları tekstil lifine göre sınıflandırılmalarının bilinmesi faydalıdır. Çizelge 2.6'da elyaf türü ve bu elyaf türlerine uygulanan boyarmaddeler yer almaktadır.

Çizelge 2.6 Elyaf türü ve elyaf türüne uygulanan boyarmaddeler

Selüloz elyaf	Protein Elyaf	Sentetik Elyaf		
		Poliamid	Poliester	Poliakrilonitril
Direkt Boyarmadde	Asit Boyarmadde	Asit Boyarmadde	Dispers Boyarmadde	Bazik (katyonik) Boyarmadde
Reaktif Boyarmadde	Metal Kompleks Boyarmadde	Metal Kompleks Boyarmadde	-	Dispers Boyarmadde
Pigment Boyarmadde	Reaktif Boyarmadde	Kromlama Boyarmadde	-	-
Kükürt Boyarmadde	Kromlama Boyarmadde	Dispers Boyarmadde	-	-
Küp Boyarmadde	-	-	-	-
Oksidasyon Boyarmadde	-	-	-	-

2.2.1 Asit Boyarmaddeler (anyonik azo boyarmaddeler)

Esasında anyonik boyarmadde olan asit boyarmaddeler, boyama prosesinin asidik su çözeltisinde gerçekleşmesinden ($\text{pH} = 2-6$) ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzlarından oluşmasından dolayı bu ismi alırlar. Asit boyarmaddeler çoğunlukla azo grubu kromoforlara sahiptir. Bir veya daha fazla sülfonik veya karboksilik asit tuzu fonksiyonel grupları içerirler. Bu gruplar hidrofilik olup suda çözünürlük sağlar.

Ucuz olmaları, kolay ve düzgün boyama sağlamaları, ışık haslıklarının iyi olması, canlı ve parlak renk vermeleri asit boyar maddelerin önemli avantajlarıdır. Bununla birlikte asit boyarmaddelerin kuru temizleme haslıkları vasat, ter haslıkları ise düşüktür. Asit boyarmaddeler tekstil endüstrisinde çoğunlukla yün, poliamid ve ipeğin boyanmasında kullanılırlar.

Yünlü materyal boyanmadan önce boyanma anındaki formuna göre değerlendirilerek (kumaş, iplik, tops elyaf) boyarmadde seçimi yapılır ve boyanır. Asit boyarmaddeler molekül yapılarına göre farklılık göstermelerine karşın yün boyaması yapılmadan önce tüm asit boyarmadde grupları soğuk su ile macun haline getirilirler. Daha sonraki safhada su sıcaklığı 100°C 'ye çıkartılarak çözündürülürler.

Yünün asit boyarmadde ile boyanması işletmelere göre farklılık göstermekle birlikte genellikle 30 – 50 °C sıcaklığında boyama işlemine başlanır. pH ayarlaması ve sodyum sülfat ilavesinin ardından boyarmadde ilavesi yapılır.

Boya banyo suyunun sıcaklığı 30-45 dakika içinde 100 °C civarına çıkarılır ve renk şiddetine göre 45- 90 dakika boyunca bu sıcaklıkta beklenilerek boyama işlemi gerçekleştirilir.

Asit boyarmaddeler boyama yöntemleri flotte durumlarına göre 3 ana sınıfta toplanabilirler.

- Kuvvetli asidik ortamda boyayan (iyi egalize eden) asit boyarmaddeler
- Orta kuvvette asidik ortamda boyayan (orta egalize eden) asit boyarmaddeler
- Zayıf asidik /nötral ortamda boyayan (zor egalize eden dinkleme) asit boyarmaddeler
-

Kuvvetli asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeler: Kuvvetli asidik ortamda yün liflerinde bulunan amonyum ($-NH_3^+$) grupları sayısı en fazladır ve boyarmadde anyonları da amonyum gruplarına bağlanır. Bu durumda, amonyum grubu sayısına bağlı olarak çok hızlı bir boyarmadde alımı sağlanır. Bağlanmayı sağlayan esas güç elektrostatik çekim kuvvetleri olduğundan, bu tür boyarmaddelerin liflere karşı olan affiniteleri (kimyasal ilgi) fazla değildir. Düzgün boyama, migrasyon yeteneklerinin yüksek olması (molekül yapıları küçük ve lifle kurulan iyonik bağları zayıf olduğu için) nedeniyle kolaydır. Migrasyon yeteneklerinin iyi olması nedeniyle özellikle kaynama sıcaklığında boyarmaddenin yoğun olduğu yerden az olduğu yere göç başlar. Bu nedenle boyarmaddenin yün lifleri tarafından hızlı ve düzensiz alınması sakıncalı değildir.

Orta kuvvete asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeler: Bu boyarmaddeler, formik veya asidik asit ilavesi ile pH=4,5-5 aralığında boyama yaparlar. Diğer iki grup asit boyarmaddenin arasındaki değerlerde haslık özelliklerine sahiptirler. Boyama sonrasında formik asit ilavesi ile life çekimleri tamamlanır. Life bağlanmalarında elektrostatik kuvvetlerin yanında hidrojen köprüleri ve Van Der Waals kuvvetleri de rol oynar.

Zayıf asidik/ nötral asidik ortamda boyayan asit boyarmaddeler: Yünün yaş apresine (özellikle dinklemeye) yüksek haslığı olan boyarmaddelerdir. Dinkleme haslıkları iyi olduğu için bu boyarmaddelere dinkleme boyarmaddeleri de denilmektedir. Yaş ve ışık haslıklarının iyi olmasına karşın, boyama düzensizliği riskleri fazladır. Düzgün boyamanın zor olması nedeniyle kumaş boyamada fazla tercih edilmezler.

Yapak ve ipliklerin boyanmasında kullanılırlar. Yapıları bakımından disazo grubunda olan bu boyarmaddeler life çeşitli bağlar (elektrostatik kuvvetler, hidrojen köprüleri ve Van Der Waals kuvvetleri) ile bağlanırlar.

Zayıf asidik veya nötr ortamda ($\text{pH} = 5,5-6,5$), yün lifleri nötr veya anyon yüklüdür. Boyarmadde anyonu ile lif anyonu birbirini iter. Bu nedenle, elektrostatik çekim ile boyarmaddelerin bağlanması mümkün olmaz.

Boyarmaddenin lif tarafından alınmasını sağlamak için, ortama tuz ilave edilir. Tuz itmeyi azaltır ve boyarmaddenin agregasyon derecesini arttırarak alınmayı hızlandırır. Renk tonunun artmasına bağlı olarak tuz miktarı da arttırılır.

2.2.2 Bazik (katyonik) Boyarmaddeler

Katyonik (bazik) boyarmadde, renk veren moleküllerinde pozitif yük taşıyan tek boyarmaddedir. Bu gruptaki boyarmaddeler ortam alkaliliği arttıkça suda çözünmeyen boyarmadde bazlarına dönüştüğü için bazik boyarmaddeler olarak da adlandırılırlar.

Bazik boyarmaddeler tekstil endüstrisinde ilk olarak yün ve ipek elyafların boyanmasında kullanılmış ancak düşük renk haslıkları nedeniyle terk edilmişlerdir. Yapısı yüne çok benzeyen poliakrilonitril liflerin ortaya çıkışı bazik boyarmaddelerin önemini arttırmıştır. Katyonik boyar maddelerin akrilik lif üzerindeki ışık ve yaş haslıkları çok iyidir. Yaş haslıklarının iyi olması boyar madde ile lif arasındaki bağların kuvvetli olmasından kaynaklanır. Işık haslıklarının iyi olması ise boya ve lif arasındaki bağın iyonik karakterde olması ve akrilonitril liflerin hidrofob özelliğinin bir sonucudur.

Poliakrilonitril lifler, üretimleri sırasında yapılarına eklenen yardımcı monomerden dolayı boya banyosunda anyonik yapıya sahiptir. Bu nedenle katyonik boyarmaddeler günümüzde poliakrilonitril liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyarmadde grubunu oluşturmaktadır. Bazik boyarmadde ile akrilonitril liflerin boyanması esnasında boyarmadde katyonu ile lifin negatif yüklü yüzeyi (aktif asit grupları) arasında elektrokimyasal çekime dayanan bir tuz oluşur ve böylelikle boyarmadde life tutunur.

Katyonik boyarmaddeler ile akrilik liflerin boyanmasında lif üzerinde sınırlı sayıda (-) yük merkezi olduğundan boyarmadde moleküllerinin bağlanabileceği grup sayısı sınırlıdır.

Lifin doyma değeri olarak adlandırılan bu sınır değerinin üzerinde lif boya alamaz. Akrilik liflerin doyma derecesi lifi üreten firmaya göre farklılık gösterebilmektedir. Bir diğer önemli hususta boyarmaddenin life çekilme derecesini gösteren boyar maddenin doyurma derecesidir. Boyama reçeteleri hazırlanırken boyarmaddenin doyurma derecesi ve lifin doyma değerleri göz önünde bulundurulur.

Boyama banyosunun sıcaklığının yükselmesi boyarmaddenin elyafın polimer sistemi içine girmesi için gerekli olan enerjiyi sağlamaktadır. Boyarmadde polar bağlar oluşturarak elyaf içine yerleşir. Bununla birlikte poliakrilonitril lifleri 75⁰C'ye kadar boyarmaddeyi hiç çekmez.

Bu sıcaklıktan sonra ani bir çekim olur. Bazik boyarmaddelerin migrasyon yetenekleri olmadığı için ani çekimden ötürü düzgün olmayan boyama oluşur. Boyarmaddenin life çekilişini kontrol altında tutmak için retarder (geciktirici) yöntemi uygulanması veya 80-90 ⁰C arasında sıcaklık kontrolü yapılması gerekir.

Geciktiriciler, bazik boyarmaddenin life çekilme hızını frenleyen, düzenleyen ve kontrol eden yardımcı kimyasal olup katyonik veya non-iyonik yapıda olabilirler. Günümüzde akrilik liflerin boyanmasında en çok kullanılan katyonik geciktiricilerdir. Renksiz bir boya gibi davranarak lifler arasına girer ve boyarmaddenin katyonu ile rekabet ederler. Geciktirici etkileri sıcaklığa ve pH değerine bağlıdır. Genellikle pH:4,6'nın altında H iyonu liflerdeki serbest sülfö gruplarını doyurur ve boyarmadde çekimini geciktirir. Geciktirici kullanılmayan banyoda boyarmaddenin life çekimi genellikle 85⁰C'de, geciktirici kullanılan banyoda ise 95⁰C'de başlar.

2.2.3 Dispers boyarmaddeler

Suda düşük çözünürlüğe sahip olan dispers boyarmaddeler, hidrofobik liflerin boyanması ve basılması için uygun renklendirici maddelerdir. Dispers boyarmaddeler boyama esnasında, özellikle poliester liflerin boyanması sırasında, boya banyosunda süspanisyon halde bulunurlar. Difüzyon ile elyafa çekilen dispers boyalar elyaf içinde çözünerek elyafın boyanmasını sağlarlar. Dispers boyarmaddelerin lif üzerinde tutunma (adsorbsiyon) hızları düşüktür. 85 ⁰C üzerinde artmaya başlar. 100 ⁰C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise sürekli yükselir. Dispers boyarmaddeler poliamid, akrilik gibi hidrofob sentetik liflerin boyanmasında kullanılabilir. Birlikte çoğunlukla poliester liflerin boyanmasında tercih edilirler. Dispers boyarmaddelerin poliester liflerine afinitesi oldukça yüksek, life difüzyonu ise düşüktür.

Dispers boyarmadde ile poliester lifinin boyanma hızının düşük olması nedeniyle düzgün boyama elde edilmektedir. Poliester liflerinin kristal yapısı nedeniyle boyarmaddenin elyaf içine difüzyonu zor olmakla birlikte elyaf içine difüze olmuş boyarmaddenin elyaf dışına çıkması da zor olur. Bu nedenle dispers boyarmadde ile boyanmış poliester elyaflar iyi yaş haslığına sahiptir.

2.2.4 Metal Kompleks Boyarmaddeler

Metal kompleks boyarmaddeler, metal iyonlarının bir veya daha fazla liganda bağlanması ile oluşan boyarmaddelerdir. Yapı olarak asit boyarmaddelere benzemekle birlikte genellikle ayrı bir boyarmadde grubu olarak değerlendirilirler. Endüstriyel açıdan metal kompleks boyarmaddelerin üretiminde en çok Cu, Cr, Fe, Ni ve Co metalleri kullanılmaktadır. Tekstil elyafları için arzulanan teknik etkileri yaratması nedeniyle özellikle Cu, Cr, Co kompleks boyarmaddeleri daha çok tercih edilir. Cr ve Co kompleks boyarmaddelerin selüloza afiniteleri düşük olduğu için kullanımları sadece deri, yün ve naylon elyafların boyanması ile sınırlıdır. Bununla birlikte asit ile muameleye karşı yetersiz stabilitelerinden dolayı Cu kompleks boyarmaddeler yün ve naylon boyanmasında kullanılmaz veya nadiren kullanılırlar.

Metal kompleks boyarmaddeler liflere şu bağlar ile bağlanır;

- Elektrostatik bağlar
- H köprüleri
- Van der Waals kuvvetleri
- Koordinatif bağlar

Metal iyonuna bağlanan boyarmadde molekülünün sayısına göre 2 ana grupta toplanırlar. 1 metal iyonu 1 boyarmadde molekülü ile kompleks meydana getiriyorsa 1.1 metal kompleks boya adını alır. Metal iyonuna 2 boyarmadde molekülü bağlanmışsa bu durumda 1.2 metal kompleks boya elde edilmektedir.

1.1 metal kompleks boyarmaddeler özellikle ipek ve yünün boyanmasında kullanılırlar. 1.1. metal kompleks boyarmaddeler ile yünün boyanması kuvvetli asidik boya banyolarında gerçekleştirilir. Bunun nedeni boyarmaddelerin yüne düzgün alınabilmesini sağlamaktır. Düzgün alınmanın prensibi boyarmaddenin liflere (NH_4 gruplarına) güçlü elektrostatik bağlar ile bağlanmasını ve egalize boyar madde gibi hareket etmesini (migrasyon) sağlamaktır.

Kuvvetli asidik ortamda boyarmaddenin liflere affinitesi en azdır ve ynl liflerindeki amonyum gruplarının sayısı en fazladır. Boyama sonunda durulama esnasında amonyum grupları amino gruplarına dönüşür ve koordinatif baēlar ile boyarmaddenin life saēlam olarak tutunması saēlanır.

1.2 metal kompleks boyarmaddeler ise yn, ipek, naylon, akrilik, modakrilik, lifler ve bu liflerin karışımlarının boyanması için kullanılırlar. Bu gruptaki boyarmaddelerin molekül yapıları büyük olduēu için migrasyon yetenekleri düşük ve boyama dzgnszlē fazladır. Bu nedenle açık ton boyamalarda pH arttırılmakta koyu ton boyamalarda ise pH düşürülmektedir.

1.2 metal kompleks boyarmaddeler 4 gruba ayrılırlar;

- Suda znrlk saēlayıcı grup içermeyenler
- Suda sınırlı çözünürlük saēlayıcı grup içerenler
- Suda znrlk saēlayıcı grup (sülfo grubu) içerenler
- Reaktif grup içerenler

2.2.5 Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler diēer boyarmadde gruplarından farklı olarak lif molekülleri ile reaksiyona girebilen ve gerçek kovalent baēlarla lif moleküllerine baēlanabilen boyarmaddelerdir. Direkt boyarmaddeler gibi suda yüksek oranda çözünürlük ve anyonik bir yapıya sahiptirler. Selülozik liflerin özellikle de pamuēun boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yün, ipek, akrilik, poliamid gibi lifler ve bu liflerin karışımlarının boyanmasında kullanılabilmelerine karşın bu tür uygulamalar fazla yaygın deēildir. Reaktif boyarmaddelerin reaktif grupları selülozik liflerin –OH grupları ile reaksiyon girerek kovalent baē oluştururlar. Selülozun bazik ortamda reaksiyona girme isteēinin fazla olması ve kovalent baē oluşumu sırasında aıēa çıkan HCl asidin life zarar vermesini nlemebilmesi için reaktif boyarmaddeler ile selüloz liflerinin boyanması bazik boyama banyolarında gerçekleştirilir. Ortam pH'ının yüksek olması nedeniyle boyarmaddenin reaktif grupları sadece selülozik lifin –OH grupları ile deēil aynı zamanda suyun –OH grupları ile de reaksiyona girer. Buna boyarmaddenin hidrolizi adı verilmektedir. Hidrolize olan boyarmaddenin life baēlanma isteēi azalır, life sadece mekanik olarak tutunur ve boyama verimi der.

2.2.6 Vat (küp)Boyarmaddeler

Vat boyarmaddeler suda çözünmeyen ve karbonil grubu içeren boyarmaddelerdir. Boyama işleminden önce bazik ortamda bu boyarmaddelerin indirgenerek suda çözünmesi sağlanır. Bu esnada boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür ve boyarmaddenin renginde değişme meydana gelir. Boyarmaddenin life çekilmesinden sonra havanın oksijeni kullanılarak boyarmadde yükseltgenir ve tekrar suda çözünmez hale getirilir.

Bu işlem küpeleme olarak adlandırıldığından dolayı vat boyarmaddeler küp boyarmadde olarak da adlandırılırlar. Küp boyarmaddeler genellikle selülozik elyafların ve bu elyafların karışımlarının boyanmasında kullanılırlar.

2.2.7 Direkt (substansif) boyarmaddeler

Direkt boyarmaddeler selülozik lifin boyanmasında herhangi bir ön işlem gerektirmeden doğrudan boyama yapılabilen boyarmaddelerdir. Suda iyi çözünürler, anyonik yapıdadırlar ve Substansif boyarmaddeler olarak da bilinirler. Direkt boyarmaddelerin çoğu disazo-, poliazo grubu taşıyan azo boyarmaddelerdir. Kimyasal yapı bakımından asit boyarmaddelere benzemekle birlikte boyama yöntemi bakımından asit boyarmaddelerden ayrılırlar. Direkt boyarmaddeler genellikle sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Çoğunlukla selüloz liflerin boyanmasında kullanılırlar.

Direkt boyarmaddeler Hidrojen bağları ve dipol etkileşim kuvvetleri ile selülozik liflere bağlanırlar. Hidrojen bağları boyarmaddenin fonksiyonel grupları ($-NH_2$, $-OH$ grupları) ile selülozdaki primer alkol grupları arasında oluşur. Dipol etkileşim kuvvetleri ise boyarmaddenin polar grupları ile ($-SO_3Na$) lifin polar grupları arasında meydana gelir.

Direkt boyarmaddeler migrasyon yetenekleri ve egalize olabilme durumlarına göre genellikle 3 grupta incelenir,

- Kendi kendine egalize olabilen direkt boyarmaddeler)
- Tuz ilavesi ile kontrol edilebilen direkt boyarmaddeler)
- Sıcaklık ile kontrol edilebilen direkt boyarmaddeler)

Kendi kendine egalize olabilen direkt boyarmaddelerin migrasyon yetenekleri yüksektir ve özel bir önlem almadan düzgün boyama elde edilir. Buna karşın diğer iki gruptaki direkt boyarmaddelerin migrasyon yeteneği düşüktür ve düzgün boyama özelliği göstermezler.

2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksuları ve Renk Giderme Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atıksuları, üretimde kullanılan temel proses ve işlemlerdeki farklılıklara bağlı olarak miktar ve bileşim bakımından oldukça değişkendir. Bu nedenle her bir üretim tesisinin ayrı ayrı ele alınması ve arıtma yönteminin buna göre belirlenmesi gerekmektedir. Liflerden gelen doğal safsızlıklar (yağlar, vakslar vb.), prosesler de kullanılan kimyasallar ve boyarmaddeler tekstil atıksularındaki temel kirletici kaynaklarını oluşturur.

Ülkemizde Su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre tekstil endüstrisi atıksuları yedi alt kategoriye ayrılmıştır.

- Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye
- Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri
- Pamuklu tekstil ve benzerleri
- Yün yıkama, dokuma, terbiye ve benzerleri
- Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri
- Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri

Bu kategoriler için belirlenen kirletici parametreleri arasında renk parametresi bulunmamasına karşın gelişmiş ülkelerde renk parametresi deşarj kriterleri arasında yer almaktadır.

1980'lerin başına kadar gelişmiş ülkelerde renk parametresi sadece estetiksel çerçeve içinde değerlendirilerek fazla önemsenmemekteydi (Christie 2007). Ancak günümüzde pek çok gelişmiş Avrupa ülkesinde renk parametresi deşarj kriterleri arasında yer almaktadır. Ülkemizin Avrupa birliğine uyum sürecinde aldığı yol, renk parametresi ile ilgili sınırlandırmaların getirilmesini de muhtemel kılmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında özellikle renk ve KOİ giderimin de uygulanan yöntemler aşağıda belirtilen 4 ana grup altında toplanarak değerlendirilmiştir.

- Biyolojik arıtma yöntemleri (aerobik, anaerobik)
- Kimyasal ve Fizikokimyasal yöntemler
- Membran teknolojileri (fiziksel ayırma)
- Kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal yöntemler

2.3.1 Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Klasik biyolojik arıtma yöntemleri ile kirleticilerin giderimin de biyolojik oksidasyon ve biyokütle adsorpsiyon olmak üzere iki mekanizma önemli rol oynar. Bu mekanizmalar özellikle evsel atıksulardaki pek çok organik kirleticinin giderilmesinde etkilidir. Bununla birlikte boyahane atıksuları gibi renkli tekstil atıksuları söz konusu olduğunda klasik biyolojik arıtma prosesleri çoğu kez yetersiz kalmakta ve renk giderimi zor olmaktadır. (Kim 2002; Peres vd. 2007; Khataee vd. 2009)

Tekstil boyarmaddelerinin kimyasal yapısı nedeniyle herhangi bir biyolojik proses tek başına istenilen renk giderim verimi sağlanamamaktadır. Özellikle azo grubu boyarmaddeler söz konusu olduğunda aerobik ve anaerobik arıtma yöntemleri birlikte kullanılmaktadır. Aerobik ayrışmaya karşı çoğu zaman dirençli olan azo boyarmaddelerin $N=N$ bağları anaerobik aşamada kırılmakta ve aromatik aminler oluşmaktadır. Oluşan aromatik aminler ise aerobik arıtmada giderilmektedir (Pinheiro vd. 2001; Çınar vd. 2008; Khataee vd. 2009) Hem aerobik hem de anaerobik safhaları bünyesinde bulundurması, işletim esnekliği nedeniyle ardaşık kesikli reaktörler kullanılarak azo boyarmaddelerin giderilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Sponza ve Isik 2002; Ong vd. 2005; Sirianuntapiboon vd. 2006, 2008; Çınar vd. 2008;)

Laboratuvar ortamında anaerobik yöntemler ile sentetik atıksulardan renk gideriminde iyi sonuçlar alınmasına karşın gerçek tekstil atıksularında sülfat, nitrat gibi bileşenlerin bulunması durumunda sistem verimi düşmektedir.

Ardaşık kesikli reaktörlerde bio-çamur ve aktif granül karbon kullanılarak boyarmadde giderim verimini arttırmaya yönelik çeşitli çalışmalarda bulunmaktadır. Bu çalışmalarda dispers boyar maddeler için hem sentetik hemde ham tekstil atıksularında yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir. Bununla birlikte vat boyar maddelerde ham tekstil atıksuları için renk giderim verimleri oldukça düşüktür. (Sirianuntapiboon vd 2006, 2008)

2.3.2 Kimyasal ve Fizikokimyasal Yöntemler

Atıksuda bulunan çözünmüş maddelerin bir kısmı, askıda katılar ve kolloidler kimyasal koagülasyonu müteakip çöktürme işlemi ile atıksulardan uzaklaştırılabilmekte ve bu uygulamalar endüstriyel atıksu arıtımında geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Renkli tekstil atıksuları sözkonusu olduğunda kimyasal koagülasyon yöntemi kimi zaman yetersiz kalmaktadır. Yüksek miktarda çamur oluşumu bu prosesin en büyük dezavantajıdır. Kimyasal arıtma prosesi dispers, vat ve sülfür boyarmaddeler için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Özellikle dispers boyarmaddeler kimyasal koagülasyon ile kolaylıkla giderilebilmektedir. Buna karşın sudaki çözünürlüğü çok yüksek olan boyarmaddelerin giderilmesinde iyi sonuçlar vermemektedir. Azo boyarmaddeler, reaktif, direkt, asit boyarmaddeler bu yöntemle pek giderilememektedir. Özellikle bazik boyarmaddeler için sonuçlar tatmin edici değildir. (Gupta ve Suhas 2009)

Adsorpsiyon ile boyarmaddelerin giderilmesinde en çok kullanılan ve en iyi bilinen adsorbant aktif karbondur. Aktif karbon, kömür, odun, hindistan cevizi kabuğu, lignit gibi maddelerden fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemlerinden birisi kullanılarak elde edilir. Granül veya toz olmak üzere iki temel formda kullanılmaktadır.

Tekstil atıksuları ile ilgili uygulamalarına bakıldığında asit, bazik ve dispers boyarmaddelerden kaynaklı rengin giderilmesinde aktif karbonun etkili olduğu ancak direkt boyarmaddelerden kaynaklı rengin giderilmesinde fazla etkili olmadığı belirtilmektedir. Bununla birlikte aktif karbonunun maliyetinin fazla ve rejenerasyonunun zor olması en önemli dezavantajıdır.

Bu nedenle adsorpsiyon ile renk giderilmesine yönelik çeşitli çalışmalarda maliyeti düşük adsorbanslar üzerine yoğunlaşmıştır (Gupta ve Suhas 2009). iteratürde yer alan çalışmalarda ayçiçeği sapı, muz ve portakal kabuğu, karışık badem kabuğu, silika, kil, mısır, pirinç, şeker kamışı gibi düşük maliyetli adsorbantların renk giderimin de kullanıldığı bildirilmektedir (Başıbüyük vd. 1998, Gupta ve Suhas 2009).

Düşük maliyetli adsorbantların çoğunun yerel olarak temin edilebilmesi, kullanım sonrası oluşan atıklar ve bu atıkların bertarafı ise tekstil atıksularının arıtımında ve özellikle renk gideriminin de kullanımları açısından bir dezavantaj oluşturmaktadır.

2.3.3 Membran Teknolojileri

Membran sistemleri ilaç, elektronik, gıda endüstrisi ve biyoteknoloji alanlarında proses suyu temininde, proses atıksularının geri kazanılmasında kullanılabilen ileri fiziksel ayırma teknolojileridir. Bu sistemler, tekstil atıksularından boyarmaddelerin giderilmesinde veya tekstil atıksularının geri kazanımında kullanılma potansiyeline sahiptirler. Bununla birlikte membranlar da biriken maddeler ve bu maddelerin uzaklaştırılması bu sistemler için en önemli sorunu oluşturmaktadır.

Tekstil atıksularından renk giderimi ve geri kazanım amacıyla nanofiltrasyon membranların kullanıldığı çeşitli çalışmalarda membran kirlenmesi sorununun altı çizilmektedir. Bu nedenle son zamanlardaki çalışmalar, membran teknolojilerinin boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtımında ve geri kazanımında diğer endüstriyel atıksu arıtma yöntemleri (klasik aktif çamur, fiziko-kimyasal arıtım vb.) ile birlikte kullanılması üzerine odaklanmaktadır. (Bes-Piá vd.2002, 2005; Dilek vd. 2008;).

Avlonitis ve arkadaşları sentetik tekstil atıksuları ile yaptıkları çalışma da nanofiltrasyon membranlar ile atıksuyun tekrar kullanılabileceği düzeyde renk ve tuzluluk giderimi sağlamayı başarmışlardır. Bununla birlikte enerji tüketimlerinin (4 kWh/m^3) gerçek endüstriyel uygulamalar için 2 kWh/m^3 'ün altına düşürülmesi durumunda nanofiltrasyon ile atıksu geri kazanımının endüstriyel açıdan oldukça cazip olacağını belirtmektedirler (Avlonitis vd.2008).

Persin ve arkadaşları da tekstil atıksularının geri kazanımı ile ilgili çalışmalarında fizikokimyasal arıtma sonrası nanofiltrasyon ve ters ozmos sistemlerini değerlendirmişlerdir. Her iki sistemde fiziko-kimyasal arıtma sonrasında kullanıldıklarında tekstil atıksuyunun boyama prosesinde tekrar kullanılabilmesi için istenilen düzeyde arıtım sağlamayı başarmıştır (Persin vd. 2005).

2.3.4 Kimyasal Oksidasyon ve Elektrokimyasal Yöntemler

Kimyasal oksidasyon prosesleri elektron transferine dayanan ve bunun sonucunda kirleticilerin kimyasal parçalanmasını sağlayan proseslerdir. Özellikle biyolojik ayrışmaya dayanıklı veya toksik kirleticilerin giderilmesinde ve biyolojik olarak parçalanabilecek duruma getirilmelerinde kullanılmaktadır.

En çok kullanılan kimyasal oksidantlar arasında H_2O_2 , $KMnO_4$, ozon ve klor yer almaktadır:

Ozon ile oksidasyon tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında atıksu miktarının yüksek oluşu nedeniyle ekonomik olarak dezavantajlı bir yöntemdir. Bazı boyarmaddeler (reaktif boyarmadde) ozon ile hemen reaksiyona girerken metal içeren boyarmaddeler ve antrokinon boyarmaddeler ozona karşı direnç göstermektedir. Sudrarajan ve arkadaşları 5 dk'lık temas süresi ve 36 mg/l ozon ile reaktif boyarmaddelerden kaynaklı rengi başarıyla giderebilmişlerdir (Sudrarajan vd., 2007). Baban ve arkadaşları ise yünlü boyama ve apreleme atıksuları ile yaptıkları çalışmada biyolojik arıtma sonrası uyguladıkları ozonlama ile %98-99 oranında renk giderimi sağlamışlardır (Baban vd., 2003).

Bununla birlikte Ozon ile renk giderilmesinde karşılaşılan önemli sorunlardan biri boyarmaddelerin parçalanması sonucu oluşan parçalanma ürünleridir. Kimi boyarmaddeler kükürt, klorür ve klor içerdiğinden dolayı parçalanma ürünleri toksik olabilmektedir

Ozonlama ile tekstil atıksularının arıtımında bazı araştırmacılar KOI giderimi için iyi verimler elde ederken bazı araştırmacılar iyi renk giderimine karşın KOI gideriminde ozonun fazla bir etkisinin olmadığını gözlemlemişlerdir..(Baban vd., 2003; Sudrarajan vd., 2007)

Klorür ise sodyum hipoklorit veya kalsiyum hipoklorit olarak uygulanan kuvvetli bir oksitleyicidir. İçme suyu arıtımında dezenfektan olarak yaygın kullanımının yanında pulp ve tekstilde ağartıcı olarak da kullanılmaktadır. Suda çözünebilen reaktif, asit ve metal kompleks boyarmaddeler hipoklorit ile giderilebilmektedir.

Bununla birlikte reaktif boyarmaddelerin giderilmesi için uzun bekleme süresi gerektiği, metal kompleks boyarmaddelerin giderilmesinde ise kısmi olarak rengin kaldığı belirtilmektedir. (Omura 1994). Suda çözünmeyen vat, dispers boyarmaddeler ise hipoklorite karşı oldukça fazla direnç göstermektedir (Namboodri vd.,1994)

Çok güçlü oksidant olan hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanan oksidasyon yöntemleri ise ileri oksidasyon yöntemleri olarak adlandırılmaktadır. İleri oksidasyon proseslerinin genel bir sınıflandırması Çizelge 2.7'de yer almaktadır. Bu prosesler arasında yer alan fenton prosesinin tekstil endüstrisindeki uygulamalarına bölüm 4.2'de değinilmiştir.

Çizelge 2.7 İleri oksidasyon proseslerinin genel sınıflandırması

Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri		Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri
Fotokimyasal olmayan prosesler	Fotokimyasal prosesler	UV/TiO ₂ prosesi
Ozonlama (pH>11'de)	Fotofenton prosesi	UV/ZnO prosesi
Ozon/H ₂ O ₂ prosesi	H ₂ O ₂ /UV prosesi	
Fenton prosesi	Ozon/UV prosesi	
Elektron demeti irradyasyonu	Ozon /H ₂ O ₂ /UV prosesi	
Islak hava oksidasyonu		

Son yıllarda önem kazanan elektrokimyasal prosesler endüstriyel alanda yoğun olarak kullanıma geçmemekle birlikte tekstil atıksularının arıtılmasına yönelik olarak laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalar mevcut bulunmaktadır. Elektrokimyasal prosesler 3 gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Elektrokimyasal oksidasyon,
- Elektroflotasyon
- Elektrokoagülasyondur.

Elektrooksidasyon yöntemi ile tekstil endüstrisi atıksularından yüksek oranda renk ve KOI giderimine yönelik çeşitli çalışmalara rastlanılmaktadır. Fernandes ve arkadaşları asit boyarmaddenin elektrooksidasyon prosesi ile ayrıştırılmasında %90 oranında KOI giderimi elde ederken (Fernandes vd., 2004), Anastosios ve arkadaşları tekstil atıksularını pilot ölçekli olarak arıttıkları çalışmalarında %94 oranında renk giderimi elde etmişlerdir (Anastasios vd., 2005). Literatürde yer alan bir başka çalışmada ise elektrokoagülasyon ile tekstil atıksularından askıda katı maddeler giderildikten sonra elektrooksidasyon prosesi kullanılarak % 90-93 aralığın da KOI giderimi sağlanmıştır.(Raju vd. 2009). Elektrooksidasyon yöntemi ile tekstil atıksuyunun arıtımının yanında geri kazanımı ve tekrar boya banyosunda kullanımının mümkün olduğu literatürde yer almaktadır. (Balasubramanian vd., 2007)

Diğer elektrokimyasal prosesler olan elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon proseslerinin tekstil endüstrisindeki uygulamalarına Bölüm 3.4'te yer verilmiştir.

3. ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ

3.1 Elektrokoagülasyon Prosesinin Teorisi

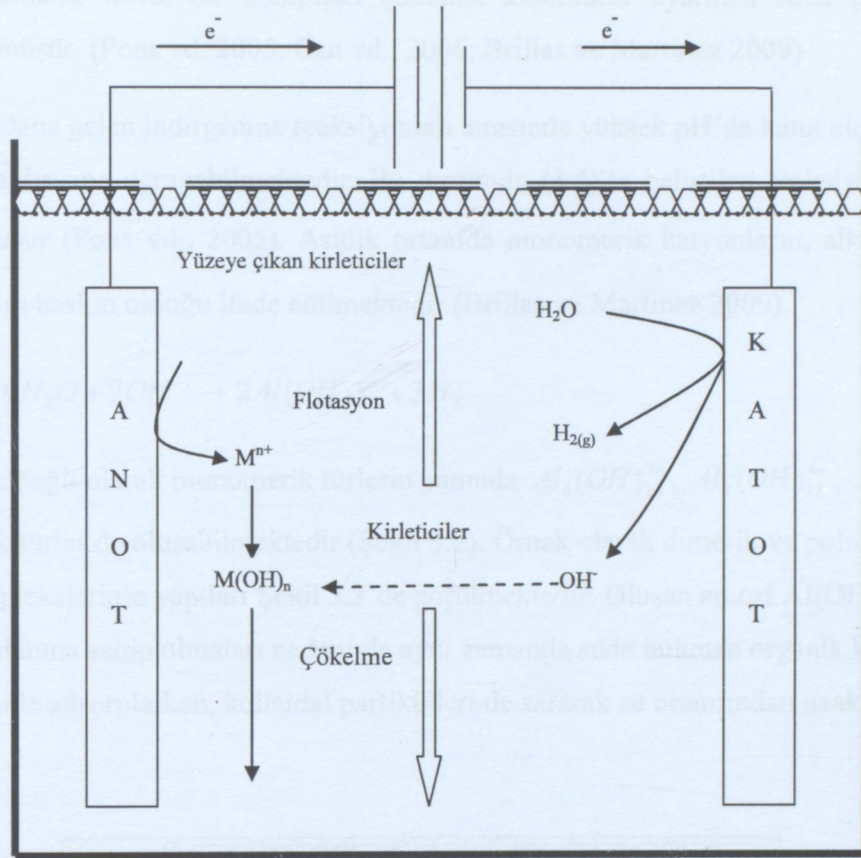
Elektrokoagülasyon prosesi ile arıtma uygulamasının esası koagülasyon ve elektroliz işlemlerine dayanır. Koagülasyon su ortamındaki kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetleriyle sıkıştırılarak bir araya getirilmesidir. Bu amaçla kimyasal koagülasyon işleminde ortama alüminyum sülfat, demir klorür gibi kimyasal maddeler eklenir. Elektroliz işlemi ise bir elektrik akımı tarafından aşılın bir elektrolitin uğradığı ayrışma olarak ifade edilmektedir. Elektroliz esnasında elektrik akımı elektrolit içindeki iyonlar vasıtasıyla bir elektrottan (anot) diğer elektrota (katot) geçerken elektrotlarda kimyasal değişimler meydana gelir ve ortama metal iyonları geçer.

Elektrokoagülasyon prosesinde kimyasal koagülasyondan farklı olarak koagülan maddeler, anot materyali olarak seçilen Fe veya Al metalinin elektroliz sırasında çözünmesi ile ortama verilir. Bu aktif koagülan çekirdeklerin etrafını sarmalayan negatif yüke sahip emülsifiye maddeler, askıda maddeler ve koloidal maddelerin meydana getirdiği pıhtılar elektriksel alanda yumaklaşarak çöklerler. Elektroliz sırasında oluşan gaz kabarcıklarının hafif yumakları su yüzeyine taşınması nedeniyle elektrokoagülasyon prosesi, kirleticilerin giderilmesinde flotasyon mekanizmasına da sahiptir.

Elektrokoagülasyonun genel mekanizmasında 3 temel prosesin rol oynadığı belirtilmektedir. [Can vd., 2006]

- Elektrot yüzeyinde elektrolitik reaksiyonların gerçekleşmesi
- Su fazında koagülant formasyonunun oluşması
- Çözünmüş veya koloidal kirleticilerin koagülant üzerine adsorpsiyonu ve çöktürme veya flotasyon ile giderimi

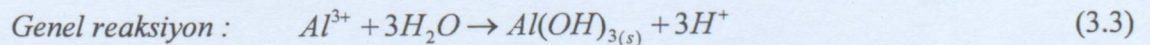
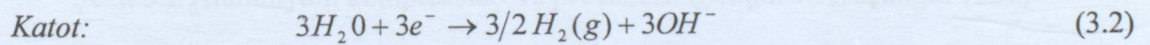
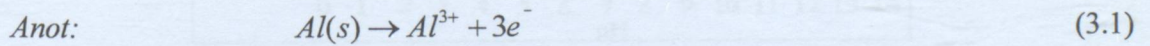
Basit bir elektroliz hücresinde (Şekil 3.1), güç üreticinin pozitif kutbuna bağlanan elektrotlar anot, negatif kutbuna bağlananlar ise katot adını alır. Katot da meydana gelen yükseltgenme reaksiyonlarında hidrojen gazı ve hidroksil iyonları oluşurken anot reaksiyonlarında M^{n+} şeklinde metal iyonları ortama geçer. Elektrokoagülasyon prosesin de anot olarak çoğunlukla demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır.



Şekil 3.1 İki elektrotlu basit bir elektrokoagülasyon reaktörünün kesiti

3.1.1 Alüminyum Elektrotlar ve Reaksiyonları

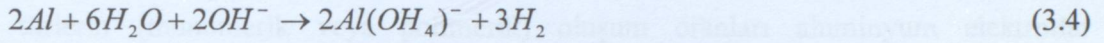
Elektrot olarak alüminyum kullanıldığında anot ve katot da aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiği bildirilmektedir. [Pons vd., 2005; Can vd., 2006; Daneshvar vd., 2006a; Brillas ve Martinez 2009]



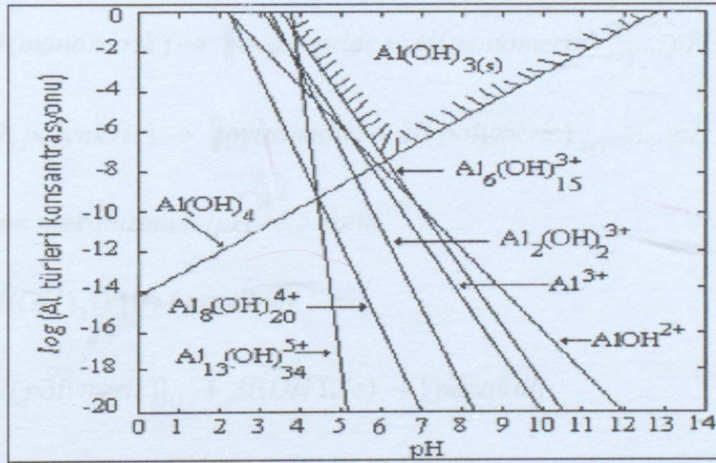
Anot ve katotta meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları (3.1) ve (3.2) sonucu oluşan Al^{3+} ve OH^- iyonları pH aralığına bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi çözünebilir monomerik türlere dönüşmek üzere reaksiyona girerler.

Oluşan monomerik türler ise kompleks çökelme kinetikleri uyarınca suda çözünmeyen $Al(OH)_3$ 'e dönüşür. (Pons vd. 2005; Can vd., 2006; Brillas ve Martinez 2009)

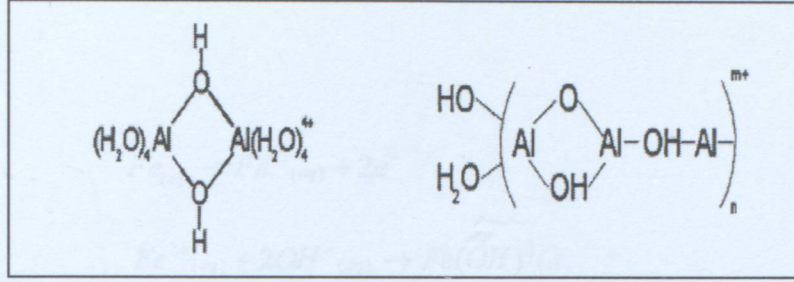
Katot da meydana gelen indirgenme reaksiyonları sırasında yüksek pH'da katot elektrodu OH^- iyonlarının saldırısına uğrayabilmektedir. Bu durumda (3.4)'te belirtilen reaksiyon uyarınca $Al(OH)_4^-$ oluşur (Pons vd., 2005). Asidik ortamda monomerik katyonların, alkali ortamda ise $Al(OH)_4^-$ 'in baskın olduğu ifade edilmektedir. (Brillas ve Martinez 2009).



Ortam pH'ına bağlı olarak monomerik türlerin yanında $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ gibi polimerik türler de oluşabilmektedir (Şekil 3.2). Örnek olarak dimerik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapıları Şekil 3.3'de görülmektedir. Oluşan amorf $Al(OH)_3$ flokları geniş yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle aynı zamanda suda bulunan organik kirleticileri hızlı bir biçimde adsorplarken, kolloidal partikülleri de sararak su ortamından uzaklaştırırlar.



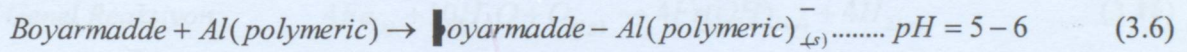
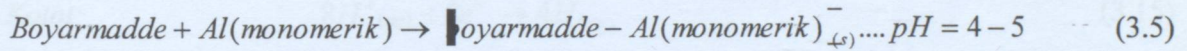
Şekil 3.2 Alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi (Şengül ve Küçükgül 1997)



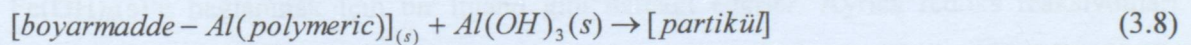
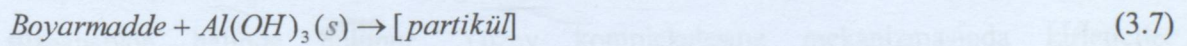
Şekil 3.3 Elektrokoagülasyonda oluşabilecek polimerik alüminyum türleri (Mollah 2001)

Farklı türlerin (monomerik veya polimerik) oluşum oranları alüminyum elektrotlar kullanılarak rengin giderilmesinde önemli rol oynar. Boyarmadde molekülleri, hidroliz ürünleri, bunların oranları ortamın pH'ına ve iyonların ortamdaki durumlarına bağlıdır. Boyarmadde molekülleri ve hidroliz ürünleri arasında birkaç etkileşim mekanizması mevcut bulunur. Son yıllarda göz önünde bulundurulmuş başlıca iki mekanizma adsorpsiyon ve çöktürmedir. Bu mekanizmaların pH'a bağlı olarak gerçekleştiği belirtilmektedir (Pons vd. 2005; Can vd., 2006).

▪ Çöktürme mekanizması ($pH < 6,5$ iken)



▪ Adsorpsiyon mekanizması ($pH > 6,5$ iken)

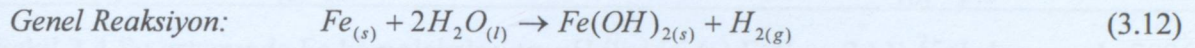
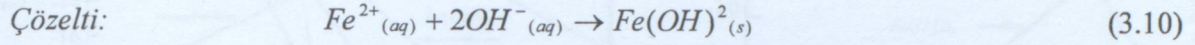
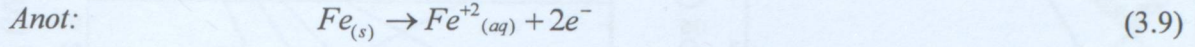


Yukarıdaki mekanizmalar sırasında oluşan amorf floklar daha sonra $n\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ şeklinde polimerleşirler.

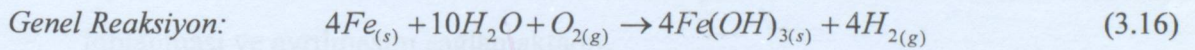
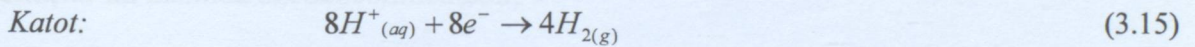
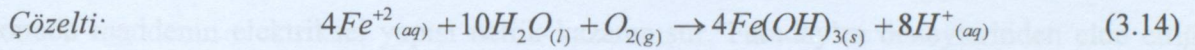
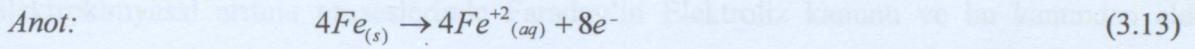
3.1.2 Demir Elektrotlar ve Reaksiyonları

Elektrokoagülasyon prosesinde anot olarak demir elektrot kullanıldığı durumlar da Fe(OH)_n şeklinde demir hidroksitler oluşur. Demir hidroksit oluşumu için iki mekanizma önerilmektedir. (Mollah vd., 2001; Daneshvar vd., 2006a)

Mekanizma 1

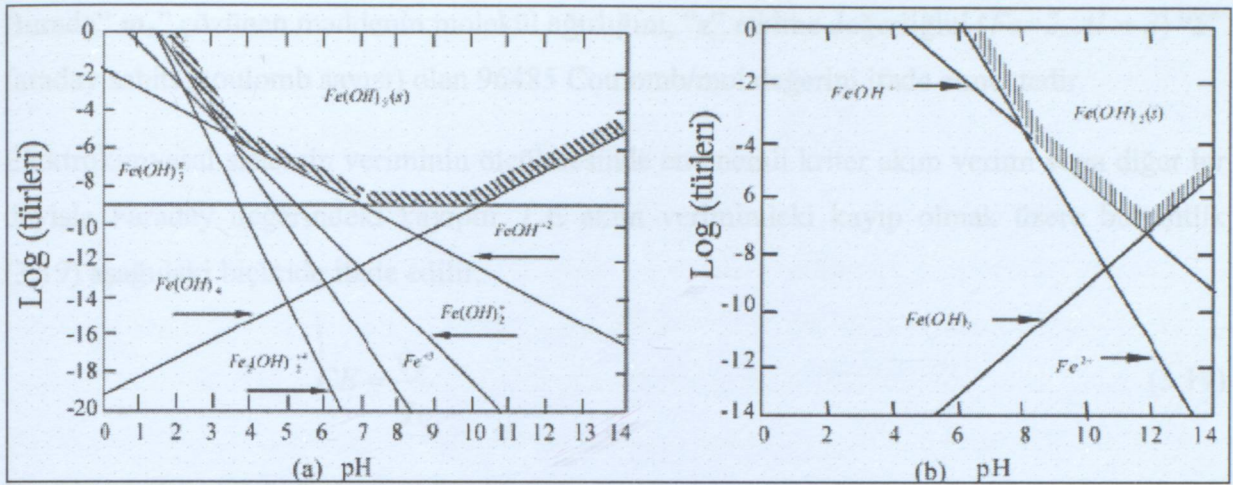


Mekanizma 2



Bu mekanizmalar sonrası oluşan $Fe(OH)_n(s)$ formu, kirleticileri elektrostatik çekim veya kompleksleşme ve sonrasında koagülasyon ile su ortamından uzaklaştıran jelatinimsi bir süspansiyon halinde bulunur. Yüzey kompleksleşme mekanizmasında kirleticiler $Fe(OH)_n(s)$ 'e bağlanmak için bir ligand gibi hareket ederler. Ayrıca redoks reaksiyonları sonucu oluşan H_2 flotasyon yoluyla çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilmektedir (Mollah vd. 2001)

Fe^{3+} iyonları asidik şartlarda $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^{+}$, $Fe(OH)_3$ gibi türleri, alkali ortamda ise iyonları oluşturabilmektedir. Bu nedenle Elektrokoagülasyon prosesinde kurban olarak demir elektrotlar kullanılması durumunda pH'ya bağlı olarak hem anyonik hemde katyonik türlerin görülmesi mümkün olmaktadır. Şekil 3.4'te su ortamındaki demir iyonlarının oluşturduğu kompleksler gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Su ortamında Fe kompleksleri ve pH ilişkisi (a) Fe^{3+} ve (b) Fe^{2+} (İrdemez vd., 2006)

3.2 Faraday Kanunu ve Hesaplamalar

Elektrokimyasal arıtma proseslerinde Faraday'ın Elektroliz kanunu ve bu kanundan elde edilen eşitliklerden yararlanılmaktadır. 1833 yılında Faraday'ın elektrik ile ilgili çalışmaları sonucu maddenin elektriksel yapısı netlik kazanmıştır. Faraday'ın deneylerinden elde ettiği sonuçlar iki kısımda özetlenebilmektedir.

- Aynı miktarda elektrik akımı her zaman aynı miktarda maddenin elektrotlarda toplanması ve ayrılmasını sağlamaktadır.
- Sabit miktarda elektrik akımı geçişiyle bu elektrotta toplanan veya çözünen farklı maddelerin miktarları bu maddelerin eşdeğer (ekivalen) tartıları ile doğru orantılıdır.

Faraday kanunu esas alınarak elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan eşitlikler elde edilmektedir. Bir elektrokimyasal hücreden geçen akım miktarı " q ", akım süresi " t " ve akım şiddeti " I " ile ifade edilirse bunlar arasındaki ilişki (3.17) aşağıdaki şekilde belirtilir.

$$q = \int (I \cdot dt) \quad (3.17)$$

3.17 eşitliği Faraday kanunu ile ifade edilirse çözünen madde miktarı gram olarak aşağıdaki eşitlik ile elde edilir.

$$m = \frac{m_a \cdot q}{z \cdot F} = \frac{m_a \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (3.18)$$

Burada” m_a ” çözünen maddenin molekül ağırlığını, “ z ” etkime değerliğini ($Fe=2$, $Al = 3$) “ F ” faraday sabiti (coulomb sayısı) olan 96485 Coulomb/mol değerini ifade etmektedir.

Elektrokimyasal sistemin veriminin ölçülmesinde en önemli kriter akım verimi veya diğer bir deyişle Faraday değerindeki kayıptır. CE akım verimindeki kayıp olmak üzere bu eşitlik (3.19) aşağıdaki biçimde ifade edilir.

$$CE = \frac{q_p}{q_t} \quad (3.19)$$

Burada q_p oluşan ürünün harcadığı yük ve q_t toplam harcanan yük değerini ifade eder. Oluşan ürün veya harcanan materyalin miktarı esas alınarak ölçülen akım (m_{act}) ve teorik akım verimi (m) arasındaki ilişki (3.20)’de verildiği gibidir.

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.20)$$

(3.18) eşitliğinin (3.20) eşitliğindeki yerine yazılması durumunda;

$$CE = \frac{m_{act} \cdot z \cdot F}{m_a \cdot It} \quad (3.21)$$

elde edilir.

Bir elektrottaki toplam akım her reaksiyonun akımlarının toplamına eşittir. Bu durumda bir elektrot için toplam akım (I_T)

$$I_T = \sum I_j \quad (3.22)$$

olacaktır. Dolayısıyla elektrokimyasal bir proseste herhangi bir andaki akım verimi akıma bağlı olarak belirtilmek istenirse (3.23) eşitliğinden faydalanılmaktadır.

$$CE = \frac{I_T}{I} \quad (3.23)$$

3.3 Elektrokoagülasyon Prosesinde Verimi Etkileyen Faktörler

3.3.1 Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu, tüm elektrokimyasal proseslerde olduğu gibi elektrokoagülasyon prosesinin verimliliğini ve reaksiyon hızını doğrudan etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. İlgili elektrottan ortama verilecek koagülant miktarı (Fe veya Al iyonları), oluşan flokların boyutu ve büyüklüğü akım yoğunluğu ile yakından ilişkilidir (Mollah vd., 2001; Chen 2004). Akım yoğunluğunun artmasına bağlı olarak kirletici giderim verimlerinde de artış olmaktadır. Belirli bir optimum değerden sonra yüksek akım yoğunluğuna bağlı giderim hızında önemli bir artma olmamakla birlikte verilen elektrik akımının önemli bir bölümü ısı enerjisine dönüşerek suyun ısınmasına sebep olmaktadır. Akım yoğunluğunun artması arıtım verimini etkileyebilecek kabarcıkların oluşum hızını ve boyutlarını da etkilemektedir (Daneshvar vd., 2006a). Çok büyük akım yoğunlukları akım verimliliğinin azalmasına neden olabilmektedir. Herhangi bir bakım yapılmaksızın elektrokoagülasyon sisteminin kullanılabilmesi için 20-25 A/m² akım yoğunluğu önerilmektedir. (Chen 2004).

3.3.2 Başlangıç pH'ı

Başlangıç pH'ı reaktörde gerçekleşen elektrolitik reaksiyonları ve metal iyonlarının çözünürlüğünü etkileyen önemli bir faktördür. Alüminyum elektrotlarla yapılan çalışmalarda genellikle asidik veya alkali koşullarda elde edilen akım verimliliğinin nötr ortamlarda elde edilenlere göre daha yüksek olduğu ifade edilmektedir. İletkenlikteki değişime bağlı olarak nötr'e yakın pH'larda enerji tüketiminin ise daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Chen 2004). Başlangıç pH'ının etkisi giderilecek kirleticiye bağlı olarak da değişebilmektedir. Phalakornkule ve arkadaşları direkt ve dispers boyalarla yaptıkları çalışmada başlangıç pH'ının dispers boyaya bağlı renk giderim verimini etkilemediğini buna karşılık direkt boyar maddeye bağlı renk giderim veriminin ilk 10 dakikalık reaksiyon süresi için başlangıç pH değerinden etkilendiğini tespit etmişlerdir. (Phalakornkule vd, 2010)

3.3.3 Elektrot Tipi

Elektrokoagülasyon prosesinin temelinde koagülasyon mekanizması önemli rol oynaması nedeniyle genellikle kurban elektrot olarak (anot) Al veya Fe elektrotlar kullanılmaktadır.

Demirin ucuz olması nedeniyle genellikle atıksu arıtımında demir su arıtımında ise alüminyum elektrotlar tercih edilmektedir. Bununla birlikte alüminyum elektrotlar tek başlarına veya demir elektrotlarla birlikte atıksu arıtımında da kullanılmaktadır. Atıksu da önemi miktarda Ca^{2+} ve Mg^{2+} bulunması durumunda katot olarak paslanmaz çelik elektrotların kullanılması önerilmektedir.(Chen 2004)

3.3.4 Elektrotların Yerleşimi ve Bağlantı Tipi

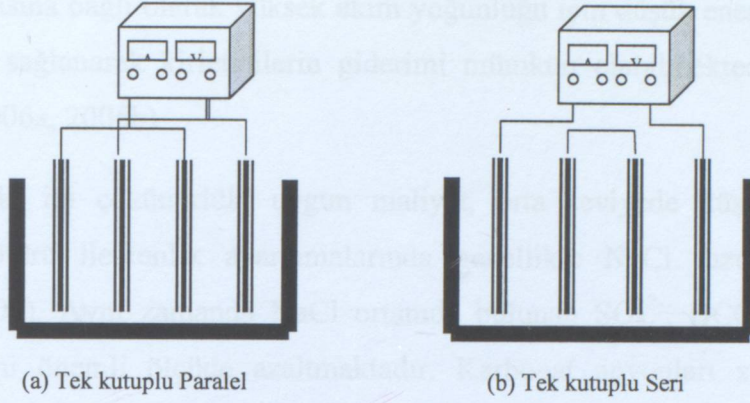
Reaktör tasarımı, elektrotların yerleşimi ve bağlantı biçimleri iletkenlik gibi enerji tüketimini etkileyen faktörler arasında yer almaktadır. Bu nedenle işletme açısından göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Elektrotlar arası mesafenin değişmesi kirletici giderim veriminden ziyade enerji tüketimini etkilemektedir.

Genellikle elektrotlar arası mesafenin kısalmasına bağlı olarak ohmik direncin azalmakta dolayısıyla enerji tüketimi düşmektedir. Bununla birlikte çok kısa elektrot aralıklarında ise reaksiyon sırasında oluşan askıda katı madde ve kabarcıkların elektrotlar arasında birikmesi ile daha yüksek elektrik direnci oluşabilmektedir (Phalakornkule vd., 2010).

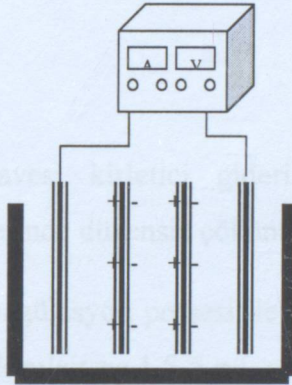
Phalakornkule ve arkadaşları Reaktif ve dispers tekstil boyar maddeleri ile yaptıkları çalışmada elektrot aralıkları (5 mm, 8mm ve 1,2 mm) değiştirildiğinde renk giderim veriminin değişmediği görülmüştür. Enerji tüketiminin (kWh/m^3) ise 8mm elektrot aralığında en düşük 12 mm elektrot aralığında daha yüksek 5 mm elektrot aralığında ise en yüksek olduğunu tespit etmişlerdir (Phalakornkule vd., 2010).

Elektrokoagülasyon reaktörü oluşturulurken anot ve katot kutuplar arasında farklı bağlantı biçimleri uygulanabilmektedir. Tek kutuplu (monopolar) veya çift kutuplu (bipolar) bağlantılar en çok kullanılanlardır.

Tek kutuplu bağlantı biçimleri Şekil 3.5’de görülebileceği üzere paralel veya seri olabilmektedir. Bir diğer bağlantı biçimi ise çift kutuplu (bipolar bağlantıdır) olarak seri bağlantıdır (Şekil 3.6).



Şekil 3.5 Tek kutuplu bağlantı biçimlerinin şematik görünümü



Çift Kutuplu Seri (BP-S)

Şekil 3.6 Çift kutuplu bipolar bağlantı biçiminin şematik görünümü

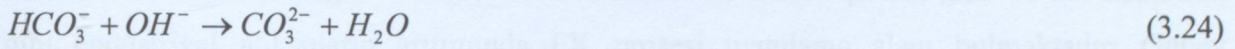
3.3.5 İletkenlik

İletkenlik elektrokoagülasyon prosesinde özellikle enerji tüketimi açısından büyük önem taşıyan bir faktördür. Bu nedenle elektrokoagülasyon dahil pek çok elektrokimyasal proses için önem taşır.

Bir çözeltinin iletkenliği o çözeltinin elektrik akımına gösterdiği direncin tersidir. İletkenliği düşük çözeltilerde çözeltinin direnci yüksek olması nedeniyle sabit bir akım altında ohm kanunu uyarınca elektrotlar arası gerilimde yüksek olur ve enerji tüketimi artar. İletkenliği yüksek çözeltilerde ise elektrotlar arası gerilimin azalmasına bağlı olarak enerji tüketimi de düşecektir. Bu nedenle uygulanacak olan akım yoğunluğuna bağlı olarak elektrokoagülasyon prosesinde iletkenliğin belirli seviyelerde olması istenir.

İletkenliğin artmasına bağlı olarak yüksek akım yoğunluğu için düşük enerji tüketimi ve kısa reaksiyon süresi sağlanarak kirleticilerin giderimi mümkün olabilmektedir.(Vaghela 2005, Drajkumar vd. 2006a, 2006b)

Yüksek iletkenlik, iyi çözünürlük, uygun maliyet, orta seviyede düşük toksisite gibi özelliklerinden ötürü iletkenlik ayarlamalarında genellikle NaCl tuzu kullanılmaktadır. (Gourich vd. 2009). Aynı zamanda NaCl ortamda bulunan SO_4^{2-} , HCO_3^- gibi anyonların olumsuz etkilerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Karbonat anyonları su ortamında Ca^{2+} iyonlarının çökmesine yol açar ve katot yüzeyinde oluşan tabaka nedeniyle elektrokimyasal hücrenin ohmik direncinde artış olur. (Daneshvar vd. 2006a, Gourich vd. 2009).



Bununla birlikte aşırı NaCl ilavesi kirletici giderim verimini düşürebilmekte veya elektrotların aşırı tüketimine ve üzerinde düzensiz çöküntülere neden olabilmektedir.

Dispers tekstil boyasının elektrokoagülasyon prosesi ile giderim çalışmasında 10.41 mA/cm^2 , 20.83 mA/cm^2 ve 31.25 mA/cm^2 akımları ve 1.5-5 g/L aralığında NaCl ilavesi ile iletkenliğin etkisi incelenmiştir. NaCl ilavesine bağlı olarak iletkenlik arttırıldığında 10.41 mA/cm^2 akım yoğunluğu için, boyar madde giderim veriminde %53'ten 33'e düşme görülmüştür. 20.83 mA/cm^2 akım yoğunluğu için boya giderim verimi etkilenmezken 31.25 mA/cm^2 akım yoğunluğu için renk giderimin de hafif bir azalma görülmüştür (Gourich vd 2009).

BB3 ve RB46 bazik boya ile yapılan elektrokoagülasyon çalışmasında ise NaCl ilavesine bağlı olarak iletkenlik artışının boya giderim verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı bununla birlikte yüksek boya giderim verimleri için iletkenliğin artışı ile enerji tüketiminin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir (Daneshvar vd., 2006a).

3.3.6 Reaksiyon Süresi

Reaksiyon süresi akım yoğunluğu ile birlikte eşitlik (3.13) uyarınca teorik olarak ortama verilecek metal iyonlarının (koagülant) miktarının belirlenmesini sağlamaktadır. Reaksiyon süresinin uzamasına bağlı olarak enerji tüketimi de artmaktadır. Genellikle yüksek akım yoğunluğunda kısa reaksiyon süreleri kirleticilerin giderimi için yeterli olabilmektedir.

3.4 Elektrokoagülasyon Prosesi Uygulamaları

EK prosesi atıksu arıtımında ilk olarak 1889 yılında İngiltere’de kullanılmıştır. 1946 yılında ise ABD’de içme sularının, 1956 yılında ise İngiltere’de nehir sularının arıtımında EK prosesinden faydalanılmıştır. KK prosesine göre ilk yatırım maliyetinin yüksek olması nedeniyle EK prosesine uzun yıllar fazla ilgi gösterilmemiştir. Bununla birlikte Deşarj limitlerinin aşağı çekilmesi, KK prosesine oranla daha stabil çamur oluşumu gibi çeşitli nedenler ile EK prosesi ile ilgili çalışmalar son 20 yıl içinde yoğunlaşmıştır. Sızıntı suları, metal kesme atıksuları, tekstil, kesimhane gibi endüstriyel atıksuların EK prosesi ile arıtımı üzerine literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Ticari açıdan bakıldığında ise Kuzey Amerika’da özellikle kağıt ve kağıt hamuru, maden ve metal işleme, gıda ve süt endüstrisi gibi endüstriyel atıksuların arıtımında EK prosesi uygulama alanı bulmaktadır: Güney Amerika ve Avrupa’da ise özellikle metal içeren atıksuların arıtımında EK prosesinin kullanımı artmaktadır.

Literatür çalışmalarına bakıldığında EK prosesinin kısa reaksiyon süresi ve düşük işletme maliyeti ile sızıntı sularının ön arıtımında kullanılabileceği bildirilmektedir. İlhan ve diğ. sızıntı suları ile yaptıkları çalışmada Al elektrotlar kullanarak 30 dakikalık reaksiyon süresi ve 631 A/m^2 akım yoğunluğunda %59 oranında KOI ve %14 oranında amonyak giderimi elde etmişlerdir. Aynı zamanda çalışmada havalandırma veya ortam alkalinitesinin artırılması ile Amonyak giderim veriminin %24’e kadar arttırılabileceği ifade edilmektedir. (İlhan vd. 2008)

Kurt ve diğ. evsel atıksuların EK prosesi ile arıtılması üzerine yaptıkları çalışmada ise EK prosesi kullanılarak geleneksel arıtma yöntemlerine nazaran düşük enerji tüketimi, daha az miktarda ve stabil çamur oluşumu ile atıksu deşarj standartların karşılanabileceğini göstermişlerdir. (Kurt vd., 2008)

Benzer şekilde literatürde tavuk kesimhane atıksuları (Bayramoğlu vd. 2006, Kobya vd., 2006), Patates cipsi üretim atıksuları (Kobya vd. 2005), Deri endüstrisi (Aydei vd., 2007; Espinoza-Quinones vd., 2010) gibi çeşitli endüstri atıksularının EK prosesi ile arıtım çalışmaları da bulunmaktadır.

Tekstil endüstrisinde ise özellikle renk gideriminde EK prosesinin oldukça etkili olduğu belirtilmektedir. Phalokornkule ve arkadaşları (Phalokornkule vd., 2010) reaktif mavi 140 ve red dispers kırmızı 1 boya çözeltileri kullandıkları çalışmalarında elektrot tipinin, elektrot aralığının (5 mm, 8 mm ve 12 mm) ve pH'ın, boyarmadde giderim verimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir.

Demir ve alüminyum elektrotlar için elde ettikleri sonuçlar karşılaştırıldığında giderim verimi ve enerji tüketimi açısından demir elektrotlar daha etkili bulunmuştur. Demir elektrotlar kullanarak yürüttükleri deneylerde diperse kırmızı 1 boyarmaddesinin gideriminde pH'ın önemli bir etkisinin olmadığı buna karşılık reaktif mavi 140 boyarmaddesi için pH'ın etkili olduğunu tespit edilmiştir. Bu durumun nedeni olarak reaktif mavi 140 boyarmaddesinin yapısında bulunan Cu atomu ile ortamdaki Fe'in asidik pH'larda yer değiştirmesi olarak açıklanmıştır. Deneysel çalışmalarında boyarmadde karışımlarının gideriminde en uygun elektrot tipi ve yerleşimi olarak demir elektrot ve 8 mm elektrot aralığını tespit etmişlerdir. 30 A/m² akım yoğunluğu ve 5 dakika reaksiyon süresinin boyarmadde giderimi için yeterli olduğu belirtilmektedir.

Gourich ve arkadaşları ise sürekli akışlı elektrokoagülasyon prosesi ile karışık disper kırmızı boyarmadde çözeltisi kullanarak boyarmadde giderim verimini incelemişlerdir. Akım yoğunluğu, başlangıç pH'ı, başlangıçtaki boyarmadde miktarı ve elektrolit konsantrasyonunu çalışmada incelenen parametreler arasında yer almaktadır. 2,4 mS/cm iletkenlik, 14 dakika bekletme süresi ve pH=6 için 31,25 mA/m² (312,5 A/m²) akım yoğunluğunda %85-%95 aralığında giderim verimi elde etmişlerdir. 200 mg/L'ye kadar olan başlangıç boyarmadde konsantrasyonuna kadar iyi bir renk giderim verimi elde edilebildiği belirtilmiştir.

Ayrıca inceledikleri bazı akım yoğunluklarında ortama ilave edilen elektrolitin (NaCl) renk giderim verimini olumsuz etkilediğini gözlemlemişlerdir. 20,83 mA/cm² (208,3 A/m²) akım yoğunluğunda elektrolit konsantrasyonunun 1500 mg/L'den 5000 mg/l'ye çıkarılması boyarmadde giderim verimini etkilemezken 104,1 A/m² akım yoğunluğunda boyarmadde giderim veriminin elektrolit konsantrasyonunun artışında önemli bir biçimde etkilendiği belirtilmektedir. (Gourich vd., 2009)

Bazik kırmızı 46 ve bazik mavi 3 boyarmadde çözeltileri ile yapılan bir çalışmada ise optimum akım yoğunluğu $60 - 80 \text{ A/m}^2$ aralığı olarak tespit edilmiştir.(Daneshvar vd., 2006a) Uygun pH aralığının $\text{pH}=5,5-8$ olarak belirlendiği bu çalışmada bazik kırmızı ve bazik mavi boyarmaddeler için renk giderim verimleri sırasıyla %99 ve %75 olarak bulunmuştur. Belirlenen akım yoğunluğu ve pH değerlerinde 80 mg/L 'ye kadar boyarmadde konsantrasyonunun yüksek verim ile giderilebildiği belirtilmektedir.

Daneshvar ve arkadaşları bazik sarı 28 boyarmadde ile yaptıkları bir başka çalışmalarında ise 80 A/m^2 akım yoğunluğunda 7 dakikalık reaksiyon süresi ve $\text{pH}=5-8$ aralığında en yüksek verimi elde etmişlerdir (Daneshvar vd., 2006b)

Gerçek tekstil atıksuları ile yapılan bir çalışmada PAC ve alum gibi kimyasalların ilavesinin KOI giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çalışmada elektrot, enerji ve kimyasal madde tüketimi göz önünde bulundurularak maliyet analizleride yapılmıştır. 100 A/m^2 akım yoğunluğu ve atıksuyun kendi, pH'ında ($\text{pH}=6.9$) alüminyum elektrotlar kullanılarak %50 civarında KOI giderim verimi elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon öncesi atıksuya PAC veya Alum gibi bir koagülan ilave edilmesi durumunda KOI giderim veriminin arttırıldığı belirtilmektedir. Elektrokoagülasyon prosesi ile 5 dakikalık reaksiyon süresinde %23 oranında KOI giderim verimi elde edilirken PAC ve alum ile kombine elektrokoagülasyon proesi ile %78 KOI giderim verimine ulaşılmıştır. (Can vd., 2006)

Çizelge 4.1 Çeşitli oksidant maddelerin oksidasyon gücü (Rodríguez 2000)

Oksidant Türü	Oksidasyon Gücü ($\text{CT}=1,0 \text{ eF}$) ^a
Elektrot	2,23
Hidroksil Radikali	2,86
Azotlu Oksijen	1,78
Hidrojen Peroksit	1,31
Perhidroksil Radikali	1,25
Potasyumaltı	1,24
Hipobromik Asit	1,17
Sülfonik	1,15
Hipoklorik Asit	1,10
Hipoyodik Asit	1,07
Klor Gazı	1,00
Brom	0,80
Yod	0,54

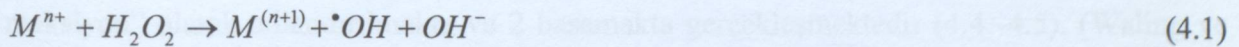
^a Klorin konsantrasyonu potasyumaltı-10 eV bir miktarı ile hesaplanmıştır

4. FENTON PROSESİ

4.1 Fenton Prosesi ve Kimyası

Fenton prosesinin temeli 19.yüzyılın sonlarına dayanmaktadır. 1894 yılında Fenton reaksiyonlarını bulan İngiliz kimyager H.J. Fenton, H_2O_2 'in Fe(II) tuzları tarafından aktive edilerek tartarik asidi oksitleyebildiğini görmüştür. 1934 yılına gelindiğinde fenton reaksiyonlarında baskın oksidant türünün $\cdot OH$ radikali olduğu Haber ve Weiss tarafından ortaya konulmuştur. Fenton prosesinin atıksu arıtımında uygulanması ile ilgili akademik laboratuvar çalışmaları ise 90'lı yıllardan sonra hız kazanmıştır.(Pignatello vd. 2006).

Fenton reaksiyonu elektron alışverişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği ise meydana geldiği ortamda radikallerin oluşması ile ortaya çıkmaktadır. M bir geçiş elementi olmak üzere (Fe^{2+} , Mn, Cu...vb.) fenton reaksiyonu genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilmektedir



Hidrojen peroksitin parçalanması ile oluşan $\cdot OH$ radikalinin en önemli özelliği flor gazından (F_2) sonra gelen en kuvvetli oksitleyici madde olmasıdır (Çizelge 4.1). Bu özelliği nedeniyle organik kirleticilerin parçalanmasında oldukça etkili olabilmektedir. (Wang 2008; Ismail vd. 2010)

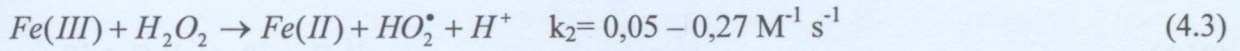
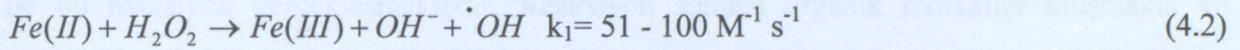
Çizelge 4.1 Çeşitli oksidant maddelerin oksidasyon gücü (Rodrigez 2003)

Oksidant Türü	Oksidasyon Gücü ($Cl_2:1,0 eV$)*
Flor Gazı	2,23
Hidroksil Radikali	2,06
Atomik Oksijen	1,78
Hidrojen Peroksit	1,31
Perhidroksil Radikali	1,25
Permanganant	1,24
Hipobromik Asit	1,17
Klordioksit	1,15
Hipoklorik Asit	1,10
Hipoiyodik Asit	1,07
Klor Gazı	1,00
Brom	0,80
İyot	0,54

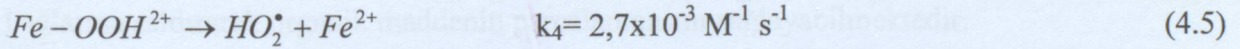
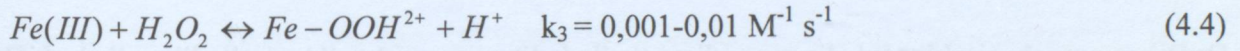
*Klor için oksidasyon potansiyeli =1 eV baz alınarak hazırlanmıştır

Geçiş elementi olarak Fe iyonu kullanılması durumunda Hidrojen peroksit - Fe iyon sistemi fenton reaktifi olarak adlandırılmaktadır. Fe iyonu varlığında ve asidik ortamda hidrojen peroksitin katalik olarak ayrışma mekanizması demir iyonlarının (+II) ve (+III) değerlikli oksidasyon seviyeleri arasında döngü oluşturduğu bir dizi kompleks reaksiyon zinciri ile devam etmektedir(4.2- 4.12).(Peres ve Lucas 2006; Pignatello vd. 2006; Madeira vd. 2009; Sun vd. 2009;)

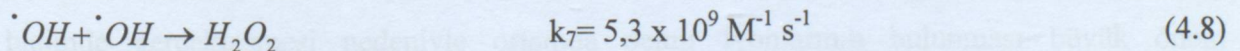
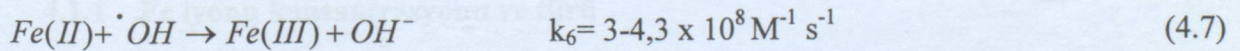
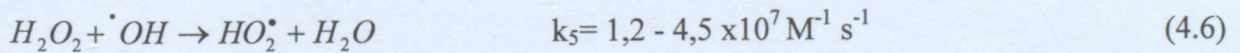
Fenton reaksiyonları Fe(II) iyonları katalizliğinde hidrojen peroksitin parçalanması sonucu (4.2), $\cdot OH$ radikallerinin oluşumu ile başlamaktadır



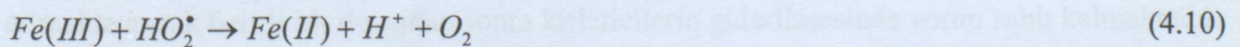
Fe(II) ile H_2O_2 reaksiyonu sonucu oluşan Fe(III) de ortamda bulunan hidrojen peroksit ile reaksiyona girmektedir. Eşitlik (4.3) uyarınca gerçekleşen bu reaksiyon “Fenton benzeri reaksiyon” olarak adlandırılmakta ve 2 basamakta gerçekleşmektedir (4.4 -4.5). (Waling ve Goosen, 1973; Wang 2008)



Oluşan $\cdot OH$ radikallerinin (4.2) bir bölümü Fe(II) iyonları, H_2O_2 ve diğer $\cdot OH$ radikalleri tarafından tüketilebilmektedir (4.6, 4.7 ve 4.8).

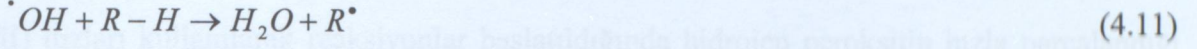


Meydana gelen reaksiyonlarda (4.3 ve 4.6) aynı zamanda peroksi radikalleri de oluşmakta ve ortamdaki demir iyonları ile reaksiyon vermektedir. (4.9, 4.10 ve 4.11)

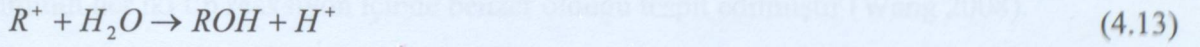
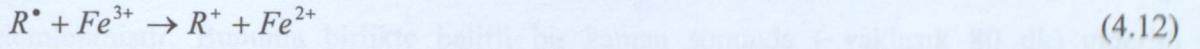


Fenton reaksiyonları sonucu oluşan $\cdot\text{OH}$ radikalleri organik maddelere (R-H) saldırarak daha küçük molekül yapıları bileşiklere dönüşmelerine sebep olmaktadır. Hidroksil radikallerinin organik maddeler ile olan reaksiyonları genellikle aşağıdaki şekilde gerçekleşir (Pignatello vd. 2006; Peres ve Lucas 2006)

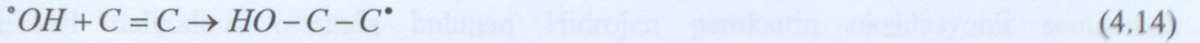
- H-H, N-H, C-H bağlarından H çıkarma



Hidroksil radikallerinin organik maddeye saldırarak organik maddenin protonunu soyutlaması ile bu reaksiyon gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucu organik radikaller oluşmakta ve aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir.



- Doymamış C-C bağlarına veya aromatik halkalara katılma



Hidroksil radikalleri, Alkanlar, aromatik halkalar gibi organik bileşiklerin doymamış $\text{C}=\text{C}$ bağlarına saldırarak organik maddenin parçalanmasını sağlayabilmektedir.

Doymamış C-C bağlarına katılma ve eşitlik 4.11de görüldüğü biçimde H açığa çıkarma reaksiyonları geri dönüşümsüz reaksiyonlar olarak gerçekleşmektedir. Buna karşın aromatik halkalara katılma reaksiyonları çift yönlü olarak yürümektedir.

4.1.1 Fe iyonu konsantrasyonu ve türü

Hidroksil radikallerinin oluşumunun özellikle demir iyonlarının katalizliğinde etkin bir biçimde gerçekleşmesi nedeniyle ortamda demir iyonlarının bulunması büyük önem taşımaktadır. Fenol içeren suya sadece H_2O_2 ilave edildiğinde hidroksil radikallerinin oluşmadığı ve fenolün giderilmediği, ortama demir iyonları ilave edildiğinde ise belirli bir dozaja kadar fenol giderim veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

Fenton reaksiyonlarında ortamda bulunan demir iyonlarının miktarı arttırıldıkça reaksiyon artmakta ancak belirli bir dozajdan sonra kirleticilerin giderilmesinde verim sabit kalmaktadır.

Zincirleme fenton reaksiyonları incelendiğinde hem Fe(II) hemde Fe(III) iyonlarının ortamda eş zamanlı olarak bulunduğu görülebilmektedir. Bu nedenle mekanistik bir açıdan bakıldığında ortamda yeterli miktarda H_2O_2 olduğunda fenton reaksiyonlarını başlatmak için Fe(II) veya Fe(III) tuzlarının kullanılması fazla bir önem arz etmemektedir. Ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonlarında (<10-25 mg/L) Fe(II)'nin daha başarılı olduğu bildirilmektedir.(Bishop 1968)

Fe(II) tuzları kullanılarak reaksiyonlar başlatıldığında hidrojen peroksitin hızla parçalandığı ve $\cdot OH$ radikalleri oluştuğu gözlenmektedir. Buna karşın Fe(III) tuzları ile başlayan fenton reaksiyonları ile kirletici giderimi daha yavaş gerçekleşmektedir. Sentetik tekstil atıksuyundan renk giderimi ile ilgili yapılan çalışmalarda fenton benzeri reaksiyonlara kıyasla fenton reaksiyonlarında asit boyar maddelerin çok kısa sürede daha yüksek verim ile giderildiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte belirli bir zaman sonunda (yaklaşık 80 dk) giderim veriminin her iki tip reaksiyon içinde benzer olduğu tespit edilmiştir (Wang 2008).

4.1.2 H_2O_2 Konsantrasyonu

Hidroksil radikalleri ortamda bulunan Hidrojen peroksitin oksidasyonu sonucunda oluşmaktadır. Ortamda yeterli miktarda hidrojen peroksit olmaması durumunda proses esnasında istenmeyen ara ürünler oluşabilmektedir. Bu tür durumlarda ortama fazladan hidrojen peroksit ilavesi gerekmektedir. Özellikle toksisite giderme amaçlı atıksu arıtımında bu husus önem taşımaktadır. Dolayısıyla Hidrojen peroksit miktarının optimum dozajlara kadar artırılması istenmeyen ara ürünler oluşumunun önlenmesi açısından gereklidir.

Optimum hidrojen peroksit dozajlarına ulaşıldığında genellikle KOI'nin giderilmesinde ve toksisite indirgenmesinde ani artan verimlilikler gözlemlenir. Optimum hidrojen dozajlarının üzerine çıkılması durumunda ise hidrojen peroksit iyonları birbirleri ile reaksiyona girerek peroksi radikalleri oluşturmaktadır. Peroksi radikalleri organik maddeleri oksitleyebilmekle birlikte oksidasyon gücü hidroksil radikalleri kadar yüksek değildir. Bu nedenle optimum hidrojen peroksit dozajlarının üzerine çıkıldığı durumlarda giderim veriminde azalmalar görülmektedir.

4.1.3 Başlangıç pH'ının Etkisi

Başlangıç pH değerleri fenton reaksiyonları için büyük önem taşımaktadır. Fe(II) iyonları ve hidrojen peroksit düşük pH değerlerinde daha kararlıdır. Ortam pH'ı yükseldikçe hidrojen peroksitin kararsızlığı artmaktadır. Hidrojen peroksit pH 3-4 değerlerinde en kararlı halde iken pH değeri 5'in üzerinde çıktıkça bozulma hızında hızlı bir biçimde artış meydana gelir. (Kang ve Hwang, 2000). Bazik ortamda oksijen varlığında kolayca parçalanarak oksidasyon yeteneğini kaybedebilir (Kuo 1992).

Fe(II) ise pH 4'ten yüksek olduğunda kararsızdır ve Fe(III) iyonlarına dönüşerek demir (III) hidroksit kompleksleri şeklinde çökelirler. (Bigda, 1995; Lin ve Lo, 1997; Nesheiwat ve Swanson, 2000) Fe(III) iyonlarının, hidroksit kompleksleri halinde çökmesi durumunda tekrar Fe(II) haline dönüşmeleri mümkün olmaz. Bu nedenle pH değerinin yükselmesine bağlı olarak kirleticilerin (ör KOI, renk giderimi) giderim verimi azalır. pH'ın çok düşük olması da fenton reaksiyonlarında istenmeyen bir durumdur. pH değeri 2,5'in altında olduğu durumda $[(Fe^{2+})(H_2O)]^+$ oluşmakta ve hidrojen peroksit ile reaksiyona girmektedir. Ancak bu reaksiyon çok yavaş gerçekleştiği için az miktarda hidroksil radikali oluşmakta ve buna bağlı olarak kirletici giderim verimi azalmaktadır.

Genellikle fenton prosesi ile kirleticilerin giderilmesinde hidrojen peroksitin kararlı olduğu pH aralığı 3-4 tercih edilmekte ve çoğu uygulamada başlangıç pH değeri 3 için optimum verimler elde edilmektedir.

4.1.4 Sıcaklık

Sıcaklık artışı Fenton reaksiyonunun hızını artırır. Bu hız artışı 20°C' nin altında daha güçlüdür. Sıcaklığın 40-50 °C' nin üzerine çıkması H₂O₂ yi H₂O ve O₂ ' ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20-40 °C' dir.

Yüksek kirlilikteki atıkların ön arıtma işlemleri için Fenton uygulamasında sıcaklık yükselmesi kontrol edilmeli ve H₂O₂ ilavesi tedrici olarak ard arda yapılmalıdır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H₂O₂ dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklık kontrolü sadece ekonomik açıdan değil aynı zamanda güvenlik açısından da önemlidir.

4.1.5 Reaksiyon Süresi

Fenton prosesinde reaksiyon zamanı atıksuyun kirlilik yükü, organik kirleticilerin yapısı ve kimyasal dozajına bağlı olarak değişebilmektedir. Düşük organik kirletici içeren atıksularda 1 saatin altındaki reaksiyon süreleri yeterli olabilmektedir. Örneğin fenol (250 mg/l) yükseltgenmesi için 30 -60 dk lık bir reaksiyon süresi yeterlidir. Bununla birlikte organik kirletici yükü ve direncinin artmasına bağlı olarak daha yüksek reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulabilmektedir.

4.2 Fenton Prosesi Uygulamaları

Fenton prosesi Zeytinyağı, kağıt tekstil gibi çeşitli endüstrilerin atıksularının, çöp depolama sahalarından sızıntı sularının arıtılmasında, Fenol türleri, pestisidler gibi özellikle biyolojik ayrışmaya dirençli kirleticilerin giderilmesinde kullanılan bir prosestir.

Uğur vd., dirençli organiklerin bulunduğu su bazlı boya atıksularının Fenton prosesi ve farklı reaktör tipleri kullanılarak arıtımı üzerinde çalışmışlardır. Fenton prosesinde Fe kaynağı olarak haddanelerden temin edilen demir artıklarını kullanmış ve sabit kolon ve karışımli reaktörler için test etmişlerdir. Sabit kolon reaktörü ile fenton uygulamasının kullanım açısından yeteri kadar verimli olmamasına karşın karışımli reaktörde 70 saatlik reaksiyon süresi için %80 oranında KOI giderim verimi elde edebilmişlerdir.(Kurt vd., 2006)

İlaç endüstrisi atıksuları ile yapılan bir çalışmada ise biyolojik arıtılabilirliğin arttırılması için ön arıtım olarak Fenton prosesinden faydalanmış ve %45 -65 aralığında KOI giderimi elde edilmiştir (Tekin vd. 2006)

Huang ve diğ., Benzen sülfonik asit'in mineralizasyonu için Fenton, EF ve photoelektro-Fenton proseslerini karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri KOI giderim verimlerine göre prosesleri Photoelektro-Fenton >EF > Fenton olarak sıralamışlardır. Bu durumu foto indirgeme ve katotda indirgeme ile oksalik asit-Fe(III) komplekslerinin parçalanması, Fe(III)'den Fe(II)'ye indirgenmenin gerçekleşmesi olarak açıklamaktadırlar. (Huang vd., 2008)

Tekstil endüstrisinde boyarmaddelerin fenton prosesi ile giderim çalışmalarında düşük kimyasal dozajlarında etkili sonuçlar alınabilmektedir. Metil violet boyarmadde çözeltisi ile yapılan bir çalışmada 30⁰C sıcaklık ve pH=3'te, 0,06mM Fe²⁺ ve 2,1mM [H₂O₂]₀ konsantrasyonları için %97 oranında renk giderimi sağlanmıştır (İsmail vd.2010)

Sun ve arkadaşlarının Amido black 10B boyarmaddesi ile yaptıkları çalışmada ise 50 mg/l boyarmadde konsantrasyonu için 250C sıcaklık, 0,5mM $[H_2O_2]_0$ ve 0,025mM $[Fe^{2+}]_0$ konrsantrasyonlarında %99 oranında boyarmadde giderimi sağlanmıştır. Optimum pH değeri ise pH=3,5 olarak tespit edilmiştir. (Sun vd., 2009)

Her iki çalışmada da başlangıç pH'ı, boyarmadde konsantrasyonu, fenton reaktiflerinin başlangıç dozajı ve sıcaklığın boyarmaddelerin ayrıştırılması üzerinde önemli etkileri olduğu belirtilmektedir.

Sentetik asit boyarmadde boya banyosu ile gerçekleştirilen bir çalışmada 10mM Fe^{2+} ve 30mM H_2O_2 dozajları, oda sıcaklığı (20°C) ve başlangıç pH= 3 için %92 renk ve %23 KOI giderim verimi elde edilmiştir. Sıcaklığın 20°C'den 50°C'ye çıkarılması durumunda KOI giderim veriminin %23'den %30'a çıktığı gözlemlenmiştir. Özellikle reaksiyonun ilk birkaç dakikası için sıcaklık artışının daha etkili olduğu belirtilmektedir. (Alaton ve Teksoy 2007)

Fenton prosesi tekstil atıksularından boyarmaddelerin giderilmesinde etkili olduğu gibi atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğinin artırılmasında da kullanılabilmektedir. Reaktif mavi 5 (RB5) ve mavi 13 (RB13) boyarmaddeleri ve asit oranj 7 (AO7) boyarmadde çözeltilerinin aerobik arıtma ve fenton proseslerinin kombinasyonu ile arıtımını incelemişlerdir. Başlangıç pH'ı =3 için fenton prosesinin hem boyarmaddelerin hemde aromatik aminlerin ayrıştırılmasında etkili oldukça olduğu tespit edilmiştir. RB5, RB13 ve AO7 boyarmaddeleri için KOI giderimleri sırasıyla %81.95, %85.57 ve %77.83, renk giderim verimleri ise sırasıyla %81.34, %68.73 ve %92 olarak bulunmuştur.(Chaudhari ve Tantak 2006)

Tekstil atıksularının ardaşık kesikli reaktör ve Fenton prosesi kombinasyonu ile arıtıldığı bir başka çalışmada biyolojik arıtma öncesi fenton prosesinin renk giderim verimin önemli ölçüde arttırdığı KOI gideriminin artırılmasında ise yardımcı olduğu ifade edilmektedir. Buna karşılık nutrient giderimi üzerinde fenton prosesinin bir etkisinin olmadığı da belirtilmektedir. (Elefsiniotis vd., 2004)

5. MATERYAL ve METOD

5.1 Materyal

Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksu ynl ve akrilik iplik boyahanesinden temin edilmiştir. Tesiste akrilik ve yn iplikler n terbiye işleminden geçirilmeden boyama işlemine alınmaktadır. Boyama sonrası oluşan boya banyo atıksuları ve banyo yıkama suları bir dengeleme havuzunda biriktirilmekte, evsel atıksular ile birleştirilmeden kimyasal yöntemle arıtılmaktadır. Boya banyo sularının tesis atıksularını temsil eder nitelik taşıması nedeniyle akrilik ve ynl boya banyolarından ayrı zamanlarda alınan atıksular ile deneysel çalışmalar yrtlmştir. Çizelge 5.1’de boya banyo sularının bazı kirletici parametreleri, izelge 5.2’de ise boya banyo suları ve kullanılan kimyasallar yer almaktadır. Akrilik boya banyosunda bazik ynl boya banyosunda ise metal kompleks boyarmaddeler kullanılmaktadır.

Çizelge 5.1 Boyahane atıksularının zellikleri

	KOI mg/L	TOK mg/L	Renk				pH	İletkenlik μs/cm
			Λ ₄₃₆	Λ ₅₂₅	Λ ₆₂₀	Abs		
Akrilik	1.550	551	0,182	0,149	0,135	0,466	4,32	2.150
Ynl	1.140	470	0,095	0,082	0,127	0,314	3,37	1.860

Çizelge 5.2 Boyahane atıksuları ve kullanılan kimyasallar

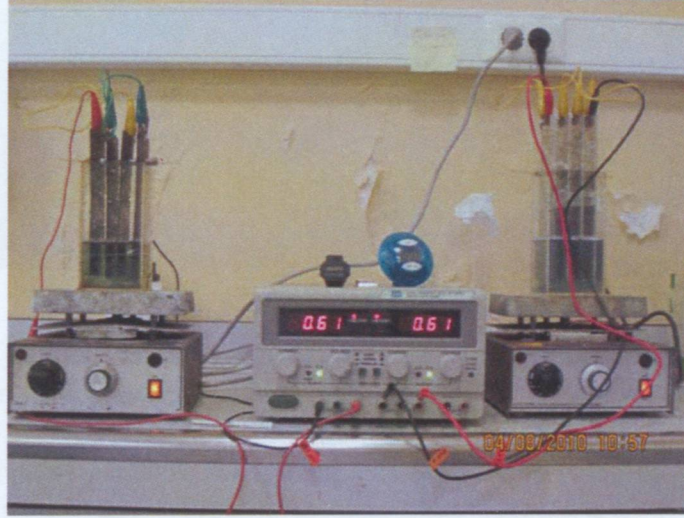
	Kimyasallar					
	Boyalar			Dispergatör	Egalizatr	Diğerkimyasal
Akrilik	X2RN	XFGRL	XBWGS	Non-iyonik Yüzey Aktif Madde	-	Asetik asit, yumuşatıcı, geciktirici
Ynl	ERU	E2B	EGU	-	Non-iyonik hafif katyonik Yüzey Aktif Madde	Formik asit, yumuşatıcı, köpük kırıcı

AİBB kullanılan dispergatrn kimyasal yapısı alkilpoliglikoleter olup–non-iyonik yapıdadır. YİBB kullanılan egalizatr ise alkilaril aminopoliglikol ether / alkilamine polyethylene glycol ether kimyasal yapısına sahip non-iyonik /hafif katyonik iyonik yapıya sahiptir.

5.2 Deney Düzenegi ve Prosedürü

5.2.1 Elektrokoagülasyon Deneyleri

Elektrokoagülasyon prosesine ait deneysel çalışmalar pleksi glass reaktörlerde 250 ml numune ile gerçekleştirilmiştir. Reaktör boyutları 6,5 cm x 6,5 cm x 18 cm olup 5 cm x 18 cm boyutlarında Fe ve Al elektrotlar kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda toplam aktif anot alanı 101 cm^2 olan 4 elektrot 15mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tek kutuplu paralel olarak bağlanmıştır. Şekil 5.1'de elektrokoagülasyon deney düzenegi gösterilmektedir.



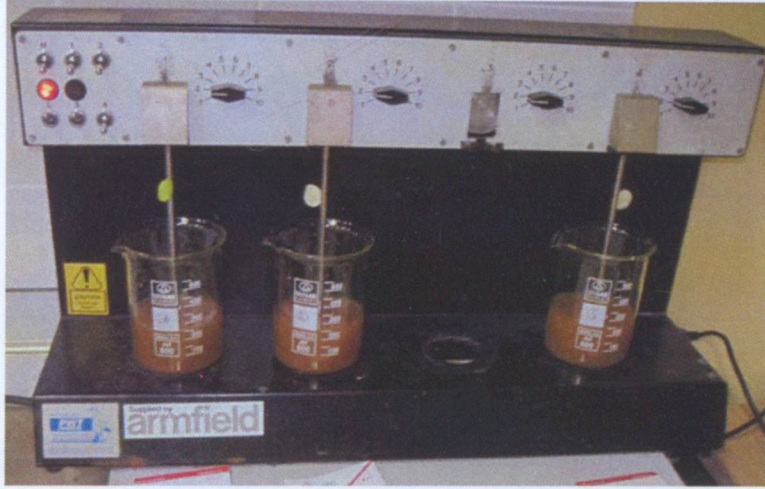
Şekil 5.1 Elektrokoagülasyon deney düzenegi

Elektrokoagülasyon deneyleri aşağıdaki adımlar doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

- 1N NaOH ve 1N H₂SO₄ kullanılarak numunenin başlangıç pH'ının ayarlanması
- Belirlenen akım yoğunluğu ve süre boyunca elektrokoagülasyon prosesinin uygulanması
- Reaksiyon sonunda numune pH ve iletkenliğin ölçülmesi
- Numunenin 2 saat çökmeye bırakılması
- Üst fazdan 100 ml numune alınması ve adi filtreden geçirilmesi
- KOI, TOK ve Renk analizlerinin yapılması
- Oluşan çamurların adi filtre kağıdında süzülerek çamur ölçümlerinin yapılması

5.2.2 Fenton Deneyleri

Fenton prosesi ile ilgili deneysel çalışmalar 500ml efektif hacme sahip beherlere 250 ml boya banyo suyu numunesi alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde şekil 5.2'de gösterilen jar test dzeneginden yararlanılmıştır.



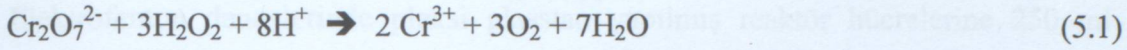
şekil 5.2 Fenton deney düzenegi

Fenton deneylerinin gerçekleştirilmesinde aşağıdaki adımlar uygulanmıştır.

- 1N NaOH ve 1N H₂SO₄ kullanılarak numunenin başlangıç pH'ının ayarlaması
- Numuneye FeSO₄.7H₂O ve H₂O₂ dozlarının ilave edilmesi
- Numunenin 3 dakika boyunca 100 devir/dakika hızında hızlı karıştırılması, ardından deney setinde belirlenen sreler için 20 devir/dakika hızında yavaş karıştırılması
- Reaksiyon sonrası pH ölçümü ve pH'ın 8-8,5 aralığına getirilerek numunenin 2 saatlik çöktürmeye bırakılması
- st fazdan alınan 100 ml numunenin 0,45 m kağıt/membran filtreden szlmesi.
- Szlmş numunede hidrojen peroksit test kiti ile bakiye H₂O₂'in kontrol edilmesi, 20 mg/L zerindeki konsantrasyonlar için potasyum permanganant ile H₂O₂ miktarının tayin edilmesi
- Szlmş numunelerde KOI, TOK ve Renk analizlerinin yapılması
- Oluşan çamurların adi filtre kağıdında süzülerek çamur ölçümlerinin yapılması

Hidrojen peroksitin dikromat ile reaksiyona girdiğı (5.1) ve bunun KOI analizlerinde pozitif

girişime neden olduğu bilinmektedir. (Talinli ve Anderson 1992)



Bu nedenle fenton reaksiyonları sonucu bakiye kalan hidrojen peroksitin KOI analizleri öncesinde giderilmesi gerekmektedir. Literatürde bakiye hidrojen peroksitin giderilmesi için çeşitli uygulamalar yapılmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- İyodimetrik yöntem ile H_2O_2 miktarının tespiti ve hesaplama ile ölçülen KOI'den bakiye H_2O_2 'ye eşdeğer KOI'nin çıkarılması (Kang vd. 1999)
- Numuneye MnO_2 tozu ilavesi ile bakiye H_2O_2 giderilmesi (Azbar vd., 2004)
- Numuneye Katalaz enzimi ilavesi ile bakiye H_2O_2 'nin giderilmesi (Alaton vd., 2009)
- Numuneye Na_2SO_3 ilavesi ile bakiye H_2O_2 'nin giderilmesi

Talinli ve Anderson (1992) numunedeki H_2O_2 konsantrasyonunun 20 mg/L'nin altında olmasının KOI girişimi açısından yeterli olduğunu belirtmektedir. Bu nedenle peroksit kitleri kullanılarak süzülmüş numunelerde bakiye H_2O_2 'in 20 mg/L'den fazla olup olmadığı kontrol edilmiştir. 20 mg/L değerinin aşıldığı durumlarda potasyum permanganant kullanılarak bakiye H_2O_2 miktarı belirlenmiştir. Bakiye hidrojen peroksit miktarının KOI eşdeğeri literatürde verilen eşitlik yardımıyla (Kang vd., 1999) hesaplanmış ve ölçülen KOI değerinden çıkarılarak gerçek KOI değeri tespit edilmiştir.

5.2.3 Kimyasal Koagülasyon Deneyleri

KK deneyleri için fenton deneylerinde kullanılan jar testi düzeneklerinden faydalanılmış ve 500 ml efektif hacmi olan beherlere 250 ml numune konularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Numunelerin pH'ları ayarlandıktan sonra 3 dakika boyunca 100 devir/dak. hızında hızlı karıştırma ve 20 devir/dak. hızında yavaş karıştırma yapılmıştır. KK deneylerinde numuneler 2 saat çöktürmeye bırakılmış çöktürme sonrası üst fazdan alınan numunelere renk, KOI analizleri yapılmıştır. Çamur ölçümleri ise fenton deneyleriyle aynı yöntem doğrultusunda gerçekleştirilmiştir.

5.2.4 Elektrofenton Deneyleri

Elektrofenton deneylerinde pleksi glasstan yapılmış reaktör hücrelerine 250 ml numune konulmuş ve elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan deney düzeneklerinden faydalanılmıştır. EK deney düzeneklerinden farklı olarak elektrofenton deneylerinde anot ve katot olarak 2 elektrot kullanılmış ve elektrot aralıkları 6 cm olarak belirlenmiştir.

5.3 Deneysel Tasarım ve Cevap Yüzey Metodu (CYM)

Deneysel tasarım, bir prosesi etkileyen faktörlerin etkileşimlerini (girdi değişkenleri) ve cevap değişkeninin (bağımlı değişken) bu faktörlere bağlı olan değişiminin incelenmesini sağlar. Bu nedenle proses değişkenlerinin tanımlanması, prosesteki değişkenliğin azaltılması ve proses optimizasyonunun sağlanmasında deneysel tasarım önemli bir yöntemdir.

Deneysel tasarım yöntemlerinde izlenmesi gereken adımlar şu şekilde sıralanabilir,

1. Problemin tanımlanması
2. Faktörler (bağımsız değişken) ve faktörlerin seviye, aralıklarının seçimi
3. Cevap değişkeninin (bağımlı değişken) seçimi
4. Deneysel tasarım matrisinin oluşturulması
5. Deneylerin yapılması
6. Regresyon analizi ile regresyon katsayılarının belirlenmesi, faktörlerin verim cevap değişkeni üzerindeki etkisinin belirlenmesi
7. Verilerin ve modelin istatistiksel analizi
8. Sonuçların değerlendirilmesi

Bu çalışmada deneysel tasarım yöntemi olarak cevap yüzey metodu (CYM) seçilmiş, Elektrokoagülasyon ve Fenton deneyleri bu istatistiksel yöneme dayanılarak gerçekleştirilmiştir. Cevap yüzey metodu ilk kez 1951 yılında kimya mühendisliği araştırmalarında optimizasyon amacıyla Dr. G. E. Box tarafından kullanılmıştır. Endüstriyel prosesler ve bilimsel çalışmalarda yoğun olarak kullanılan bu metot için girdiler bağımsız değişken, elde edilen sonuç verileri ise cevap olarak kabul edilmektedir. Cevap yüzey metoduna bağlı olarak sık kullanılan üç deneysel tasarım yöntemi bulunur. Bunlar sırasıyla, merkezi karışık tasarım (CCD), Box-Behenken tasarımı (BBD) ve küçük karışık tasarımıdır.

Fenton ve Elektrokoagülasyon deney matrisleri oluşturulurken cevap yüzey metoduna bağlı olarak Box-Wilson tasarımından faydalanılmıştır. Bu tasarımda doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon yöntemleri şeklinde, birinci ve ikinci dereceden polinomlardan yararlanılır. Box-Wilson tasarım yönteminde deney sonuçları bir model eşitliği ile ifade edilir. Eğer bağımlı değişken bağımsız değişkenlere doğrusal fonksiyonla tanımlanabiliyorsa fonksiyon aşağıdaki şekilde birinci mertebe modelle tanımlanır (5.2)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (5.2)$$

Eğer sistemde bir dönüm noktası varsa her cevap değişkeni eşitlik 5.3'de görüldüğü gibi doğrusal olmayan kuadratik bir model ile tanımlanmaktadır (Oliveria et al 2006)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + e(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (5.3)$$

Yukarıdaki eşitliklerde;

Y= bağımlı cevap değişkeni (cevap)

X_i = i parametresi ile ilişkili faktörü veya başka bir değişle bağımlı değişken üzerinde etkili olan giriş değişkenleri

$i_j = 1$ 'den bağımsız değişken sayısına kadar olan sayı (bu çalışmada bağımsız değişkenler demir ve hidrojen peroksit dozajı, süre ve pH olmak üzere $i_j = 1$ 'den 4'e kadar)

e = hatayı

β_0 = kesme terimi (her bir terim için $X_j = 0$ olduğu zaman cevaba karşılık gelen sabit)

β_i = doğrusal modelin katsayılarını (cevap değişkeni üzerinde etkili olan faktörlerin lineer etki katsayısı)

β_{ii} = karesel modelin katsayılarını (iki faktör arasındaki etkileşim katsayısı) göstermektedir

ε = tesadüfi hata

5.3.1 Elektrokoagülasyon Deneyleri için Deneysel Tasarım

Elektrokoagülasyon deney matrisleri oluşturmak amacıyla üç bağımlı değişken (KOI, Renk ve TOK) ve üç bağımsız faktörlü (akım yoğunluğu, pH, süre) Box-Wilson tasarımı kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon deney matrisi Box-Wilson deneysel tasarımına göre 3 faktörlü plan matrisi altısı yıldız noktası (N_α), altısı merkez nokta (N_K) ve sekiz faktöriyel nokta (N_0) olmak üzere 20 deneyden oluşmuştur.

Akrilik ve yünlü boya banyo atıksuları için belirlenen bağımsız proses değişkenleri ve deneysel aralıkları sırasıyla  izelge 5.3 ve 5.4'te gösterildiği gibidir. Bağımsız değişkenler için deneysel aralıklarının belirlenmesinde literatür bilgileri ve boya banyo atık suları ile yapılan ön çalışmalardan faydalanılmıştır.

Çizelge 5.3 Elektrokoagülasyon deneyi AİBB için bağımsız değişkenler ve deneysel aralıklar

Bağımsız değişken (proses değişkeni)	Faktör	Cevap yüzey metodu seviyeler				
	X_j	$\alpha = -2$	-1	0	+1	$\alpha = +2$
Akım Yoğunluğu (A/m^2)	X_1	20	40	60	80	100
Başlangıç pH'ı	X_2	4,3	5,3	6,3	7,3	8,3
Reaksiyon süresi (dk)	X_3	5	10	15	20	25

Çizelge 5.4 Elektrokoagülasyon deneyi YİBB için bağımsız değişkenler ve deneysel aralıklar

Bağımsız değişken (proses değişkeni)	Faktör	Cevap yüzey metodu seviyeler				
	X_j	$\alpha = -2$	-1	0	+1	$\alpha = +2$
Akım Yoğunluğu (A/m^2)	X_1	20	40	60	80	100
Başlangıç pH'ı	X_2	4	5	6	7	8
Reaksiyon süresi (dk)	X_3	5	10	15	20	25

Elektrokoagülasyon deneyleri için deney sayısı ve deney tasarımı Design expert 8.0.4 istatistik programı kullanılarak belirlenmiştir.

5.3.2 Fenton Deneyleri için Deneysel Tasarım

Fenton deneyleri için 3 bağımlı değişkenli (KOI, renk, TOK) ve 4 bağımsız faktörlü (Fe^{2+} dozajı, H_2O_2 dozajı, başlangıç pH'ı, süre) Box-Wilson tasarımı kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde olduğu gibi deney sayısı ve deney tasarımı Design Expert 8.0.4 istatistik programı kullanılarak belirlenmiştir.

Akrilik ve yünlü boya banyosu atıksuları için belirlenen bağımsız proses değişkenleri çizelge 5.5 ve 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.5 Fenton deneyi AİBB için bağımsız değişkenler ve deneysel aralıklar

Bağımsız değişken (proses değişkeni)	Faktör	Cevap yüzey metodu seviyeler				
	X_i	$\alpha = -2$	-1	0	+1	$\alpha = +2$
Fe dozajı (mg/l)	X_1	200	500	800	1000	1200
H_2O_2 dozajı (mg/l)	X_2	1200	1400	1600	1800	2000
Başlangıç pH'ı	X_3	2,8	3	3,2	3,4	3,6
Reaksiyon süresi (dk)	X_4	30	60	90	120	150

Çizelge 5.6 Fenton deneyi YİBB için bağımsız değişkenler ve deneysel aralıklar

Bağımsız değişken (proses değişkeni)	Faktör	Cevap yüzey metodu seviyeler				
	X_i	$\alpha = -2$	-1	0	+1	$\alpha = +2$
Fe dozajı (mg/l)	X_1	200	500	800	1000	1200
H_2O_2 dozajı (mg/l)	X_2	1200	1400	1600	1800	2000
Başlangıç pH'ı	X_3	2,7	3	3,3	3,6	3,9
Reaksiyon süresi (dk)	X_4	30	60	90	120	150

Fenton prosesi için optimum cevapların belirlenebilmesi amacıyla akrilik ve yünlü boya banyo atık suları için plan matrisleri oluşturulmuştur. Plan matrisi, faktöriyel noktalar için 16 deney, yıldız noktalar için 8 deney ve hataların kontrolü için merkez noktası ve onun 5 tekrarından oluşmaktadır.

5.3.3 Veri Analizi

Model oluşturulduktan sonra modelde kullanılan değişkenlerin anlamlılığının ve artıkların analizinin yapılması modelin uygunluğunun kontrolü açısından önemlidir. Bu amaçla hesap tablosu analizi, normal olasılık grafiği veya varyans analizlerinden biri kullanılabilir. Bu çalışmada veri analizleri varyans analizine (ANOVA) göre yapılmıştır.

Varyans analizi, test edilen parça gruplarının ortalama performansları arasındaki farklılığı ortaya koymak için kullanılan istatistik temelli bir metottur. Deneysel tasarım temelde varyans analizine dayanır. Bu metot 1930'lu yıllara Fisher tarafından geliştirildiği için isminin baş harfinden dolayı F-testi olarak da adlandırılır.

Varyans analizinde model için anlamlı terimler ve modelin anlamlılığı $Prob>F$ değerine göre belirlenir. Model de kullanılan bir terimin $Prob>F$ değeri 0,05'den küçükse ilgili terim model açısından anlamlı bir başka değişle önemlidir. $Prob>1$ değeri 0,1'den büyükse bu durumda model için terimin etkisi ihmal edilebilir düzeydedir.

Bir model de ihmal edilebilir terimler çok sayıdaysa bu durumda bu terimlerin modelden çıkarılması modelin uygunluğunu arttırabilir. (Design Expert 8.0.4). Bu nedenle $Prob>F$ testi kullanılarak modelde anlamlı terimler belirlenmiş, anlamlı olmayan terimler çıkarıldıktan sonra model için varyans analizleri yapılmıştır.

Faktörlerdeki değişime bağlı olarak bağımlı değişkenlerdeki (KOI giderimi, Renk giderimi, TOK giderimi) değişimi tahmin edebilecek en uygun modelin belirlenmesi amacıyla R^2 ve ayarlanmış R^2 değerlerinden faydalanılmaktadır. R^2 değeri cevap değişkeninin toplam varyansını ifade eder. R^2 değeri 1'e yakın olması modelin uygunluğunu arttırmaktadır. Ayrıca ayarlanmış R^2 ile R^2 arasında mantıklı bir uyum olması gerekir.

İstatistik program vasıtasıyla en yüksek R^2 değeri ve bu değer ile ayarlanmış R^2 değeri arasında mantıklı uyumu veren model, mevcut modeller arasından seçilmiştir (Lineer, quadratik, kübik, vb.). Artıkların normal dağılıma uygunluğu varsayımı, artıkların normal olasılık grafiğinin çizilmesi ile test edilebilir. Artıkların grafikteki doğrunun etrafında toplanmaları normallik ön şartının yerine geldiğini göstermektedir. Bu varsayımın yerine gelmediği durumda verilerin dönüştürülmesi (transformation) yöntemine başvurulur. Bir başka yaygın olarak kullanılan grafik ise artık değerlerine karşın yanıt değişkeninin tahmin değerlerinin grafiğinin çizilmesidir. Bu grafikte ise gibi artık değerlerinin %95 güven aralığı içinde kalması beklenir. (Tekindal 2009)

5.4 Analiz Yöntemleri

Numunelerin KOI analizleri Standard metodlarda (1998) belirtilen 5220 C kapalı reflux metoduna, renk analizleri Standard metodlarda (1998) belirtilen 2120 C spektrofotometrik metoda göre yapılmıştır. Renk ölçümlerinde DR5000 Spektrofotometresi kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan kimyasallar;

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, >%99)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck,%99,5)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, %99)

1 N NaOH

1 N H_2SO_4

0,05 N KMnO_4

H_2O_2 (Merck, %35-37)

Standart dikromat çözeltisi

Ferroin indikatörü

Demir Aluminyum Sülfat

HCl (%5'lik temizleme çözeltisi olarak)

6. DENEYSEL ÇALIŞMA ve BULGULAR

6.1 Akrilik İplik Boya Banyosu

6.1.1 Elektrokoagülasyon Deneyleri

Elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin giderim verimini ve reaktörün işletme şartlarını etkileyen bir çok faktör bulunmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında elektrokoagülasyon prosesinde kirletici giderim verimi üzerinde öncelikli rol, oynayan pH, elektrot tipi, akım yoğunluğu ve süre faktörlerinin incelenmesi ve optimizasyonu amaçlanmıştır. Bu nedenle elektrotların bağlantı biçimi, elektrotlar arası mesafe, elektrolit ilavesi gibi özellikle işletme şartları ve maliyet açısından daha önemli kabul edilebilecek faktörler çeşitli literatür çalışmaları göz önünde bulundurularak deneysel çalışmalarda sabit tutulmuştur.

Akrilik iplik boya banyosu atıksuları ile yapılan elektrokoagülasyon çalışmaları hem demir hem de aluminyum elektrotlar için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir Bölüm 6.1.2’de her iki elektrot tipi için elde edilen deneysel çalışma sonuçları karşılaştırmalı olarak birlikte değerlendirilmiştir.

6.1.1.1 Deneysel Tasarım ve Uyumluluk Kontrolü

Akrilik iplik boya banyosu ile yapılan ön çalışmada elde edilen veriler ve literatür bilgileri doğrultusunda cevap yüzey modelinde kullanılacak akım yoğunluğu, pH ve süre değerleri tespit edilmiştir. Akrilik iplik boya banyosunun kendi pH değeri ($pH = 4,3$) göz önünde bulundurularak, asidik, nötr ve bazik başlangıç pH’larının etkisinin incelenmesi amacıyla pH aralığı 4,3-8,3 olarak belirlenmiştir.

Akım yoğunluğunun belirlenmesinde ise akrilik iplik boya banyo suları ile yapılan ön çalışma verilerinden faydalanılmıştır.

Çizelge 6.1 ve 6.2’de aluminyum ve demir elektrotlar için sabit pH ve sürede akım yoğunluğuna bağlı KOI ve renk giderim verimleri yer almaktadır. Daneshvar ve arkadaşları 2 farklı bazik boyarmadde ile yaptıkları çalışmada $60-80 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğunda yüksek oranda rengin giderilebildiğini bulmuşlardır (Daneshvar vd, 2006).

Akrilik iplik boyanmasında bazik boyarmaddelerin kullanılması nedeniyle ön çalışmada başlangıç akım yoğunluğu olarak her iki elektrot tipi için 60 A/m^2 seçilmiştir.

Çizelge 6.1 AİBB atıksuları ve Al elektrot için CYM’de kullanılacak akım yoğunluğunun üst sınırının belirlenmesi

Akım Yoğunluğu(A/m^2)	pH	Süre(dk)	KOI giderimi	Renk giderim
60	6	15	30	86
80	6	15	32	88
100	6	15	33	88
150	6	15	32	89
200	6	15	34	91
250	6	15	36	91

Çizelge 6.2 AİBB atıksuları ve Fe elektrot için CYM’de kullanılacak akım yoğunluğunun üst sınırının belirlenmesi

Akım Yoğunluğu(A/m^2)	pH	Süre(dk)	KOI giderimi	Renk giderim
60	7	15	35	97
80	7	15	37	97
100	7	15	38	95
150	7	15	39	95
200	7	15	40	94
250	7	15	41	96

Akrilik iplik boya banyosu atıksularının iletkenliğinin yetersiz kalması nedeniyle elektrolit ilavesi olmaksızın 250 A/m^2 akım yoğunluğunun üzerine çıkılması mümkün olmamıştır. Ayrıca Çizelge 6.1 ve 6.2’den görülebileceği üzere her iki elektrot tipi için akım yoğunluğu 100 A/m^2 ’den 200 A/m^2 ’ye çıkarıldığında KOI ve renk gideriminde önemli bir artış görülmemektedir. Bu sebeplerden ötürü enerji tüketimi de göz önünde bulundurularak 100 A/m^2 akım yoğunluğu hem demir hem de alüminyum elektrotlar için istatistiksel modelde üst sınır değeri olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.3 ve 6.4’te Cevap yüzey yöntemi Box-Wilson tasarımı doğrultusunda Design-Expert istatistik programı kullanılarak oluşturulan deney seti ve elde edilen KOI, renk, TOK giderim verimleri yer almaktadır.

Çizelge 6.3 AİBB atıksuları ve Al elektrot için deney seti ve sonuçlar

Deney	Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Başlangıç pH'ı	Reaksiyon Süresi (dk)	KOI giderimi (%)	Renk giderimi (%)	TOK giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh)	Toplam Kuru Çamur (mg)	İnorganik Çamur (mg)	Organik Çamur (mg)
1	40	5,3	20	26	87	22	2,52	856	509	346
2	60	6,3	15	31	89	27	4,21	530	268	261
3	60	6,3	15	30	89	26	4,21	768	592	175
4	60	6,3	15	30	89	26	4,21	656	459	197
5	60	6,3	15	30	89	27	4,21	723	475	247
6	80	7,3	10	29	86	25	4,54	462	299	162
7	80	7,3	20	32	89	29	9,07	837	524	312
8	80	5,3	20	34	90	30	9,18	329	173	155
9	40	5,3	10	23	85	20	1,26	783	490	292
10	60	6,3	15	30	88	27	4,21	1268	954	313
11	60	6,3	15	31	89	27	4,21	1292	916	375
12	80	5,3	10	30	87	27	4,59	788	481	306
13	60	8,3	15	29	85	26	4,03	697	480	217
14	40	7,3	10	23	83	19	1,20	567	420	147
15	100	6,3	15	33	88	30	10,61	681	401	280
16	20	6,3	15	22	82	18	0,67	454	265	189
17	60	4,3	15	30	88	26	4,70	778	556	221
18	60	6,3	5	22	85	19	1,40	610	480	130
19	40	7,3	20	26	85	22	2,40	1054	709	344
20	60	6,3	25	31	89	28	7,02	1205	834	371

Çizelge 6.4 AIBB atıksuları ve Fe elektrot için deney seti ve sonuçlar

Deney	Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Başlangıç pH'ı	Reaksiyon Süresi (dk)	KOI giderimi (%)	Renk giderimi (%)	TOK giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh)	Toplam Kuru Çamur (mg)	İnorganik Çamur (mg)	Organik Çamur (mg)
1	60	6,3	15	35	97	33	2,81	987	764	223
2	60	6,3	5	27	92	25	0,96	688	514	174
3	80	5,3	10	35	94	32	3,24	1014	774	240
4	60	6,3	15	36	96	33	2,81	762	672	90
5	40	5,3	10	27	90	21	1,01	816	707	108
6	80	7,3	10	36	95	33	6,84	1504	1323	181
7	40	5,3	20	29	91	26	2,02	1346	1166	179
8	40	7,3	20	34	94	31	1,91	1386	1274	111
9	60	6,3	15	36	96	32	2,81	1973	1254	718
10	60	6,3	25	37	96	34	4,68	343	273	70
11	60	6,3	15	35	96	33	2,81	487	373	113
12	60	4,3	15	28	90	23	3,29	1026	766	259
13	60	6,3	15	36	96	32	2,81	318	298	20
14	20	6,3	15	26	89	25	0,46	772	731	41
15	40	7,3	10	30	93	28	0,96	341	304	37
16	60	6,3	15	36	96	33	2,81	1058	783	275
17	80	5,3	20	38	95	33	6,37	971	726	244
18	60	8,3	15	35	95	33	2,68	1051	830	220
19	100	6,3	15	39	96	35	7,37	1001	740	261
20	80	7,3	20	39	97	34	3,19	757	573	183

Çizelge 6,3 ve çizelge 6,4'de elde edilen sonuçlara dayanılarak KOI, Renk ve TOK giderim verimlerini yansıtacak uygun model ve model katsayıları belirlenmiştir. Uygun modelin seçiminde en yüksek ayarlanmış- R^2 ve kestirilmiş- R^2 değerlerini veren modeller önerilmektedir (Design Expert 8.0.4). KOI ve TOK bağımsız değişkenlerindeki değişimi açıklamak ve optimum faktörleri elde etmek için en uygun model olarak kuadratik model seçilmiştir. Renk gideriminde ise lineer model uygun bulunmuştur. Modellerin seçimi ve karşılaştırılması çizelge.6.5 ve 6.6'da yer almaktadır.

Çizelge 6.5 AİBB atıksuları ve Al elektrot için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları

Bağımlı Değişken	Kaynak	Ardaşık p-değeri	Uygunsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R^2	Kestirilmiş R^2
KOI	Lineer	<0.0001	<0.0001	0,8284	0,7769
	2FI	0.9674	<0.0001	0,7929	0,6541
	Kuadratik	0.0003	0.0010	0,9566	0,8186
	Kübik	0.2056	0.0006	0,9695	-0,8267
Renk	Lineer	<0.0001	0.6374	0.8292	0.7880
	2FI	0.9398	0.4904	0.7960	0.6505
	Kuadratik	0.2701	0.5583	0.8177	0.5570
	Kübik	0.4701	0.4749	0.8182	-0.3290
TOK	Lineer	<0.0001	0.0003	0,8307	0,7830
	2FI	0.9506	0.0001	0,7969	0,6827
	Kuadratik	<0.0001	0.0088	0,9672	0,8685
	Kübik	0.2001	0.0057	0,9772	-0,2019

Çizelge 6.6 AİBB atıksuları ve Fe elektrot için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları

Bağımlı Değişken	Kaynak	Ardaşık p-değeri	Uygunsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R^2	Kestirilmiş R^2
KOI	Lineer	<0.0001	0.0004	0,7928	0,7280
	2FI	0.6709	0.0003	0,7727	0,7094
	Kuadratik	<0.0001	0.0158	0,9618	0,8494
	Kübik	0.0478	0.0446	0,9844	0,4040
Renk	Lineer	0.0002	0.0007	0,6329	0,5529
	2FI	0.8757	0.0004	0,5708	0,4408
	Kuadratik	<0.0001	0.1559	0,9698	0,8986
	Kübik	0.1849	0.1857	0,9796	0,5710
TOK	Lineer	<0.0001	<0.0001	0,7518	0,6783
	2FI	0.3671	<0.0001	0,7584	0,6390
	Kuadratik	0.0001	0.0038	0,9561	0,8174
	Kübik	0.0064	0.0610	0,9912	0,6905

Elde edilen kuadratik model için model katsayılarının belirlenmesi amacıyla çoklu regresyon analizi yapılarak KOI, renk ve TOK bağımlı değişkenleri için aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

Aluminyum elektrot için;

$$\text{KOI giderimi (\%)} = -14.77020 + 0.44888 * \text{Akım Yoğunluğu} + 3.99205 * \text{pH} + 1.62386 * \text{Sure} - 0.013000 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{pH} + 1.075000 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{Sure} - 0.021500 * \text{pH} * \text{Sure} - 1.860230 * \text{Akım Yoğunluğu}^2 - 0.25284 * \text{pH}^2 - 0.038814 * \text{Sure}^2 \quad (6.1)$$

$$\text{Renk giderimi (\%)} = +76,02850 + 0.096437 - 0.067500 * \text{pH} + 0.25450 * \text{süre} \quad (6.2)$$

$$\text{TOK giderimi (\%)} = -19.75312 + 0.48824 * \text{Akım Yoğunluğu} + 4.45714 * \text{pH} + 1.44933 * \text{Sure} - 0.016250 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{pH} + 1.37500\text{E-}003 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{Sure} + 5.50000\text{E-}003 * \text{pH} * \text{Sure} - 2.01506\text{E-}003 * \text{Akım Yoğunluğu}^2 - 0.30602 * \text{pH}^2 - 0.039191 * \text{Sure}^2 \quad (6.3)$$

Demir elektrot için;

$$\text{KOI giderimi (\%)} = -55.30472 + 0.63350 * \text{Akım Yoğunluğu} + 16.50268 * \text{pH} + 1.01949 * \text{Sure} - 0.040500 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{pH} - 5.00000\text{E-}005 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{Sure} + 0.060500 * \text{pH} * \text{Sure} - 1.80966\text{E-}003 * \text{Akım Yoğunluğu}^2 - 1.06886 * \text{pH}^2 - 0.033755 * \text{Sure}^2 \quad (6.4)$$

$$\text{Renk giderimi (\%)} = 28.60565 + 0.46961 * \text{Akım Yoğunluğu} + 12.64301 * \text{pH} + 0.82710 * \text{Sure} - 0.021312 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{pH} + 5.37500\text{E-}0,03 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{Sure} + 0,031750 \text{pH} * \text{Sure} - 2.13068\text{E-}003 * \text{Akım Yoğunluğu}^2 - 0.81477 * \text{pH}^2 - 0.021041 * \text{Sure}^2 \quad (6.5)$$

$$\text{TOK giderimi (\%)} = - 86.04112 + 0.81072 * \text{Akım Yoğunluğu} + 21.20082 * \text{pH} + 1,82611 * \text{Sure} - 0,061250 * \text{Akım Yoğunluğu} * \text{pH} - 0,550000\text{E-}0,03 * \text{Akım yoğunluğu} * \text{Sure} - 0,020000 * \text{pH} * \text{Sure} - 1.62159\text{E-}0.03 * \text{Akım Yoğunluğu}^2 - 1.19739 * \text{pH}^2 - 0.033595 * \text{Sure}^2 \quad (6.6)$$

Model ve korelasyon katsayıları belirlendikten sonra modelin uygunluğu ANOVA varyans analizine göre sınanmıştır. Çizelge 6.7 ve 6.8’de Al elektrotlar kullanılarak yürütülen deneyler sonunda KOI, Renk ve TOK giderimleri için elde edilen modellere ait varyans analizi yer almaktadır. Varyans analizinde yer alan olasılık değeri (Prob>F-değeri), Adeq. Precision değeri ve model F-değeri (Fisher varyasyon oranı) modelin anlamlılığının ve yeterliliğinin ortaya konulmasında kullanılan ana göstergelerdir (Vahabzadeh vd., 2005; Alaton vd.2009; Zhou vd., 2010). Modelin F değeri (Fisher varyasyon oranı) modelin kareler ortalamasının artıkların kareler ortalamasına bölünmesi ile elde edilmektedir.

Aluminyum elektrotlar sözkonusu olduğunda varyans analizinden görülebileceği üzere A, C, A², C² terimleri KOI giderim modeli için anlamlıdır. (Prob-F değeri <0,05). Bununla birlikte B terimi (pH) için Prob-F değeri (0,1576) >0,05 çıkmıştır. Modelde çok fazla sayıda önemsiz terim bulunması durumunda bunların modelden çıkarılması modeli iyileştirebilmektedir. (Design –Expert 8.0.4). Buna karşın aluminyum elektrotlar için KOI giderim modelinde anlamsız terimlerin çıkarılması durumunda R², standart sapma değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Standart sapma, ayarlanmış R² :ve R² için ilk değerler sırasıyla : 0,78, 0,9566 ve 0,9772 olup önemsiz terimlerin modelden çıkarılması durumunda ise sırasıyla 0,81, 0,9531, 0,9630 değerlerini almaktadır. Bu nedenle model için fazla önemli olmayan terimlerin modelden çıkarılmasına gerek görülmemiştir.

Her bir modelin Prob>F değerinin (0.0001) < 0,05 olması bu modellerin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. Hem aluminyum hemde demir elektrotlar için KOI, Renk ve TOK bağımlı değişkenleri için önerilen modeller çizelge 6.7 ve 6.8’de görülebileceği üzere istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır. Dolayısıyla KOI, renk ve TOK optimizasyonunda bu modellerin kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Çizelge 6.7 AİBB atıksuları ve Al elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi

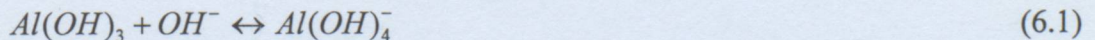
	KOI giderimi modeli için					Renk giderim modeli için					TOK giderim modeli için				
Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ort.alaması	F-değeri	p-değeri Prob>F	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ort.alaması	F-değeri	p-değeri Prob>F	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob>F
Model	257.40	9	28.60	47.53	<0.0001	85.50	3	28.50	31.75	<0.0001	270.52	9	270.52	63.28	<0.0001
A -Akım yoğunluğu	163.58	1	163.58	271.88	<0.0001	59.52	1	59.52	66.31	<0.0001	173.58	1	173.58	365.42	<0.0001
B-pH	1.40	1	1.40	2.33	0.1576	0.073	1	0.073	0.081	0.7793	1.36	1	1.36	2.86	0.1218
C-Süre	60.37	1	60.37	100.34	<0.0001	25.91	1	25.91	28.86	<0.0001	61.07	1	61.07	128.57	<0.0001
AB	0.54	1	0.54	0.90	0.3654	-	-	-	-	-	0.84	1	0.84	1.78	0.2119
AC	0.092	1	0.092	0.15	0.7033	-	-	-	-	-	0.15	1	0.15	0.32	0.5850
BC	0.092	1	0.092	0.15	0.7033	-	-	-	-	-	6.050E-0.03	1	6.050E-0.03	0.013	0.9124
A ²	13.92	1	13.92	23.14	0.0007	-	-	-	-	-	16.33	1	16.33	34.39	0.0002
B ²	1.61	1	1.61	2.67	0.1332	-	-	-	-	-	2.35	1	2.35	4.96	0.0501
C ²	23.67	1	23.67	39.95	<0.0001	-	--	-	-	-	24.14	1	24.14	50.81	<0.0001
Artık (residual)	6.02	10	0.602			14.36					4.75	10	0.48		
Toplam	263.42	19				99.86					275.27	19			
Adequate Precision	24.277					18.209					28.098				

6.1.1.2 KOI, Renk Giderimi ve Optimizasyon

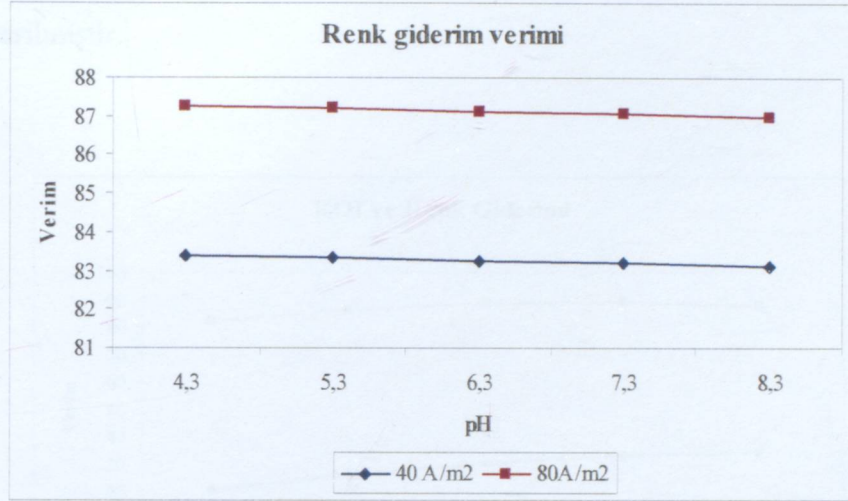
Akrilik boya banyosu ile yapılan çalışmalarda model tarafından önerilen cevaplar doğrultusunda 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri Design-Expert istatistik programı kullanılarak elde edilmiştir. Bu grafikler vasıtasıyla bağımsız değişkenlerin (akım yoğunluğu, pH ve süre) birbirleriyle etkileşimi, KOI ve Renk gibi bağımlı değişkenler (cevaplar) üzerindeki etkileri incelenebilmektedir. Optimizasyon için KOI ve renk parametreleri kullanılmıştır. Kullanılan her iki elektrot için optimum değerlerin bulunabilmesi amacıyla Design-Expert istatistik programında optimizasyon şartları tanımlanmıştır. Buna göre akım yoğunluğu ve süre faktörlerinin minimizasyonu, KOI ve renk bağımlı değişkenlerinin ise maksimizasyonu seçenekleri işaretlenmiştir. Alüminyum elektrotlar için 73 A/m^2 akım yoğunluğu, $\text{pH}=5,2$ ve 15 dakikalık reaksiyon süresi optimum işletme şartları olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda elde edilen renk ve KOI giderim verimleri sırasıyla %86,67 ve %32,41'dir. Demir elektrotlar için optimum KOI ve renk giderimi $64,21 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğu, 15,10 dk işletme süresi ve $\text{pH}=6,93$ değerinde elde edilmiştir. KOI ve renk için giderim değerleri sırasıyla %36,90 ve %96,67 dir.

- **Başlangıç akım yoğunluğu ve başlangıç pH'nın etkisi**

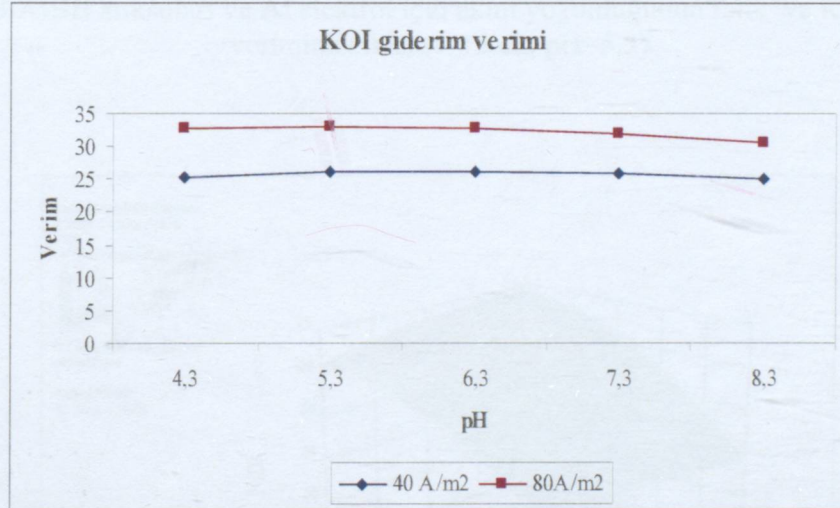
Al elektrotlar ile yapılan deneyler sonucunda AİBB atıksuyunun başlangıç pH'nın incelenen pH aralığı 4,3-8,3 için KOI ve renk giderim verimleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu durum baskın alüminyum hidroksit türünün $\text{Al}(\text{OH})_3$ olması ile açıklanabilir. Kirleticilerin giderilmesinde etkili olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ yüksek pH değerlerinde ($\text{pH}>10$) amfoter metal hidroksit özelliği göstermekte ve OH^- iyonlarının saldırısına uğrayarak $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e dönüşmektedir. Dolayısıyla başlangıç pH'ı yükseldikçe özellikle belirli bir noktadan sonra renk gideriminde azalma beklenebilmektedir. Tüm deneylerde reaksiyon sonrası pH ölçümü yapıldığında en yüksek pH değerinin 9.2 civarında kaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla bu durum ortamda fazla $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ oluşmadığına işaret etmektedir. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ile OH^- iyonları arasındaki reaksiyon (6.1)'de gösterilmiştir.



İstatistiksel modelden elde edilen veriler doğrultusunda 40 ve 80 A/m² akımları için pH'a bağlı renk ve KOI giderim verimlerindeki değişim sırasıyla Şekil 6.1 ve 6.2'de gösterilmiştir



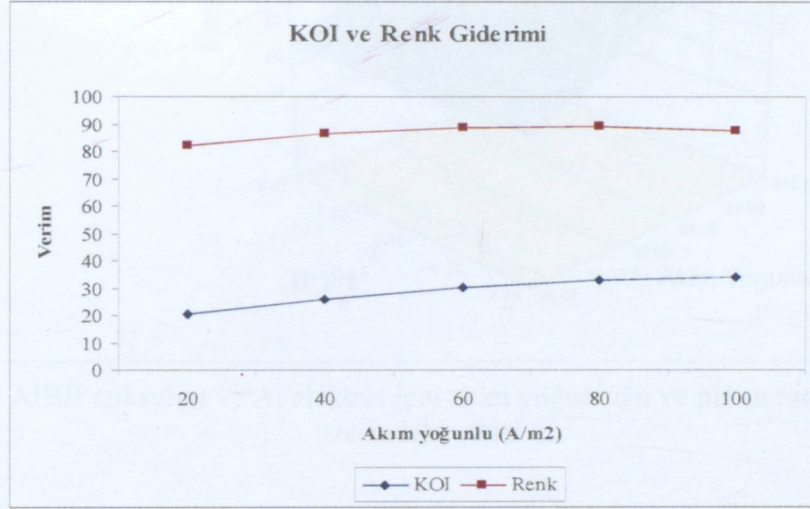
Şekil 6.1 AİBB atıksuları ve Al elektrot için başlangıç pH'ının renk giderim verimine etkisi (t=15 dk)



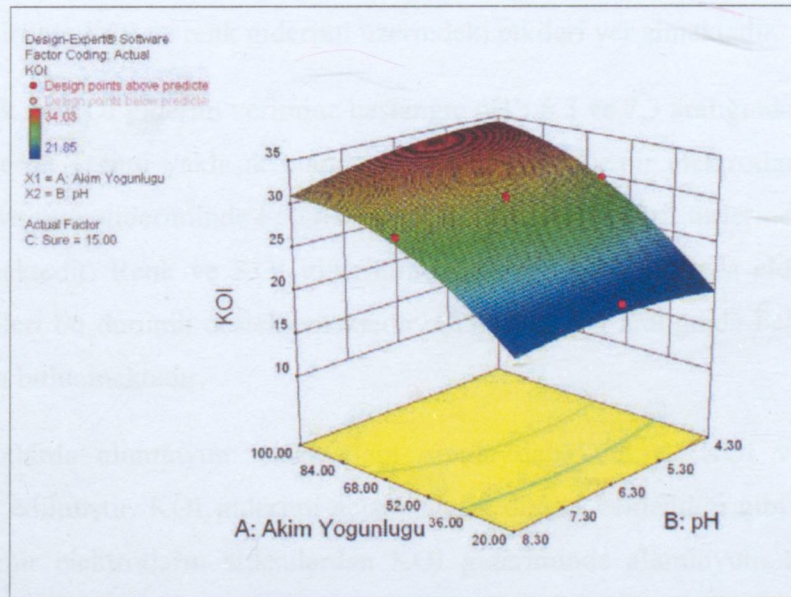
Şekil 6.2 AİBB atıksuları ve Al elektrot için başlangıç pH'ının KOI giderim verimine etkisi (t=15 dk)

Sabit pH ve süre faktörleri için akım yoğunluğundaki değişime bağlı renk ve KOI giderim verimleri ise Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Akım yoğunluğunun 20 A/m²'den 100 A/m²'ye çıkarılması durumunda KOI giderim verimi %20'den %34'e çıkmıştır.

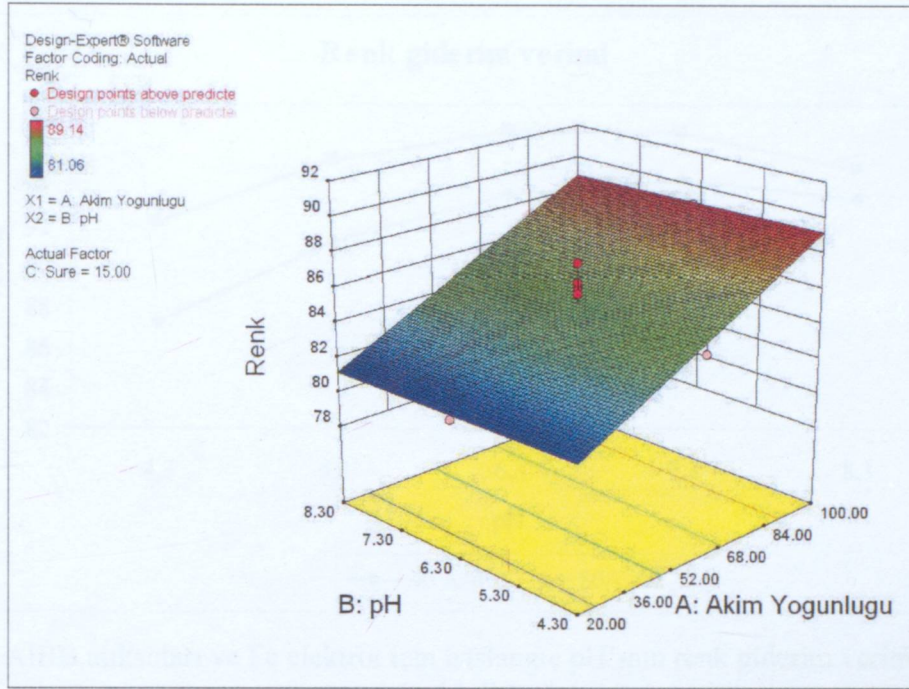
Renk giderim veriminde ise %82'den %87'ye bir artış meydana gelmiştir. Bununla birlikte 80-100 A/m² akım aralıklarında renk gideriminde önemli değişim olmamıştır. Şekil 6.4 ve 6.5'de ise akım yoğunluğu ve pH faktörlerinin birlikte KOI ve renk giderimi üzerindeki etkileri gösterilmiştir.



Şekil 6.3 AİBB atıksuları ve Al elektrot için akım yoğunluğunun renk ve KOI giderim verimine etkisi (t=15 dk, pH=5,3)



Şekil 6.4 AİBB atıksuları ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın KOI giderimi üzerindeki etkisi

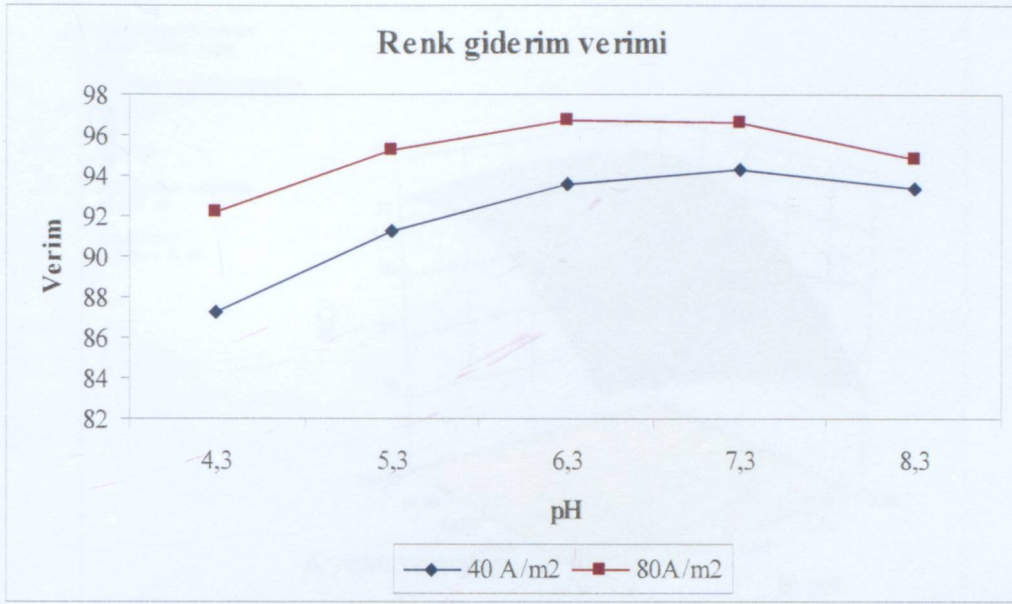


Şekil 6.5 AİBB atıksuları ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın renk giderimi üzerindeki etkisi

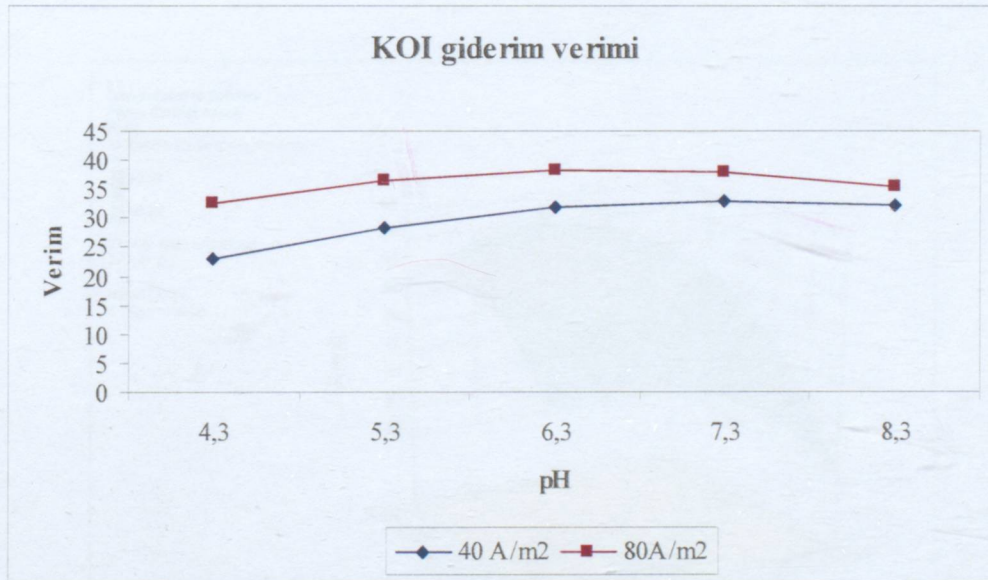
İstatistiksel modelden elde edilen veriler doğrultusunda demir elektrotlar için 40 ve 80 A/m² akım yoğunluklarında pH'a bağlı renk ve KOI giderim verimlerindeki değişim sırasıyla şekil 6.6 ve şekil 6.7'de gösterilmiştir. Şekilde 6.8 ve 6.9'da ise akım yoğunluğu ve pH faktörlerinin birlikte KOI ve renk giderimi üzerindeki etkileri yer almaktadır.

En yüksek renk ve KOI giderim verimine başlangıç pH'ı 6,3 ve 7,3 aralığında ulaşılmıştır. pH 8,3 içinse giderim verimi yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Demir elektrotlar kullanıldığında flok oluşumu ve renk gideriminde Fe(OH)₃'ün diğer demir hidroksit türlerine göre daha etkili olduğu bilinmektedir. Renk ve KOI gideriminde pH 6,3-8,3 aralığında elde edilen yüksek giderim verimleri bu durumu desteklemektedir. Çünkü bu pH aralığında Fe(OH)₃ baskın tür olarak ortamda bulunmaktadır.

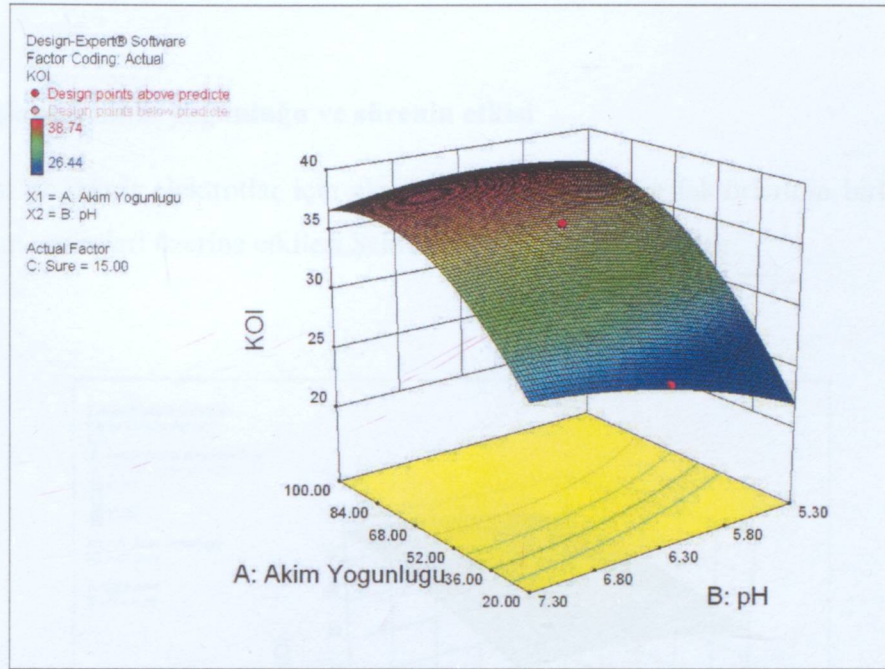
Demir elektrotlarda alüminyum elektrotlara oranla daha yüksek KOI ve renk giderim verimleri elde edilmiştir. KOI giderimi açısından bu durum beklendiği gibi gerçekleşmiştir. Genellikle demir elektrotların atıksulardan KOI gideriminde alüminyum elektrotlara göre kadar etkili olduğu belirtilmektedir Bunun nedeni demirin oksidasyon kapasitesinin KOI giderim verimini arttırmasından kaynaklanmaktadır [Diaz vd. 2009].



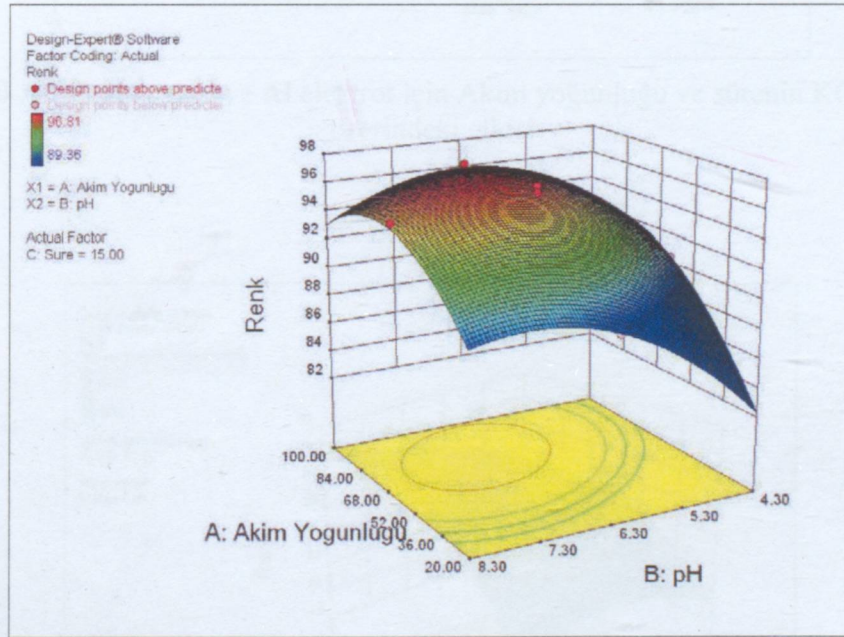
Şekil 6.6 AİBB atıksuları ve Fe elektrot için başlangıç pH'ının renk giderim verimine etkisi (t=15 dk)



Şekil 6.7 AİBB atıksuları ve Fe elektrot için başlangıç pH'ının KOI giderim verimine etkisi (t=15 dk)



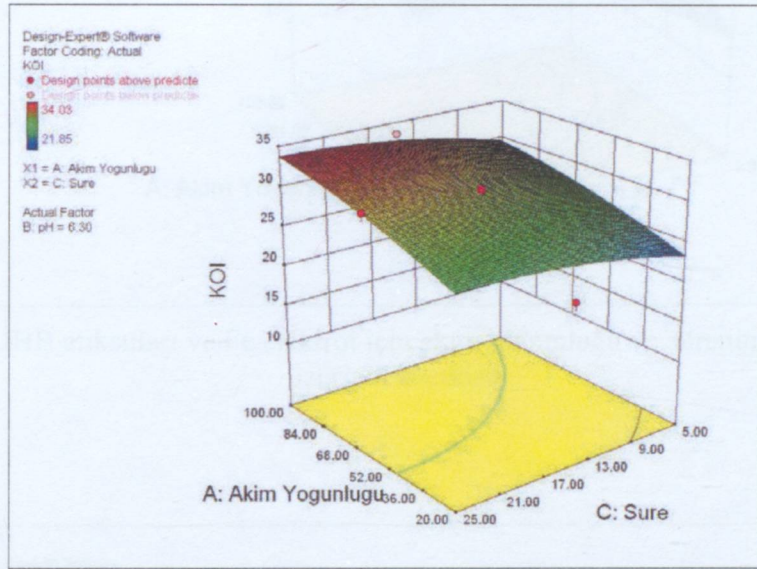
Şekil 6.8 AİBB atıksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın KOI giderimi üzerindeki etkisi



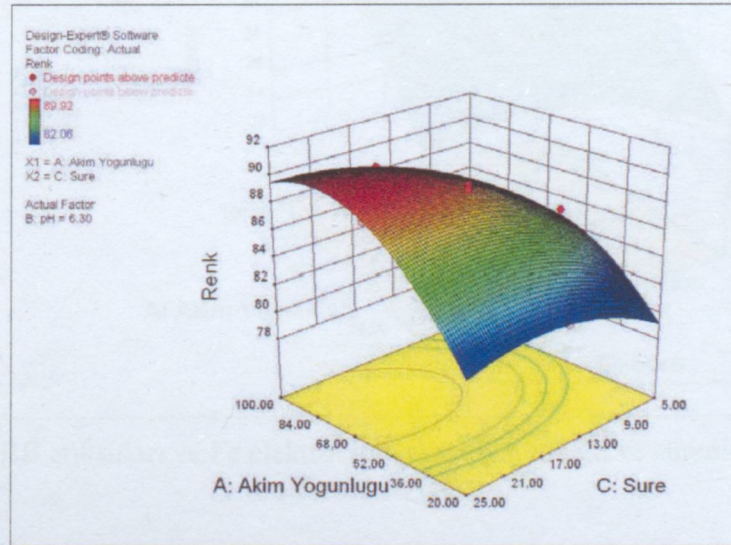
Şekil 6.9 AİBB atıksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın Renk giderimi üzerindeki etkisi

- Başlangıç akım yoğunluğu ve sürenin etkisi

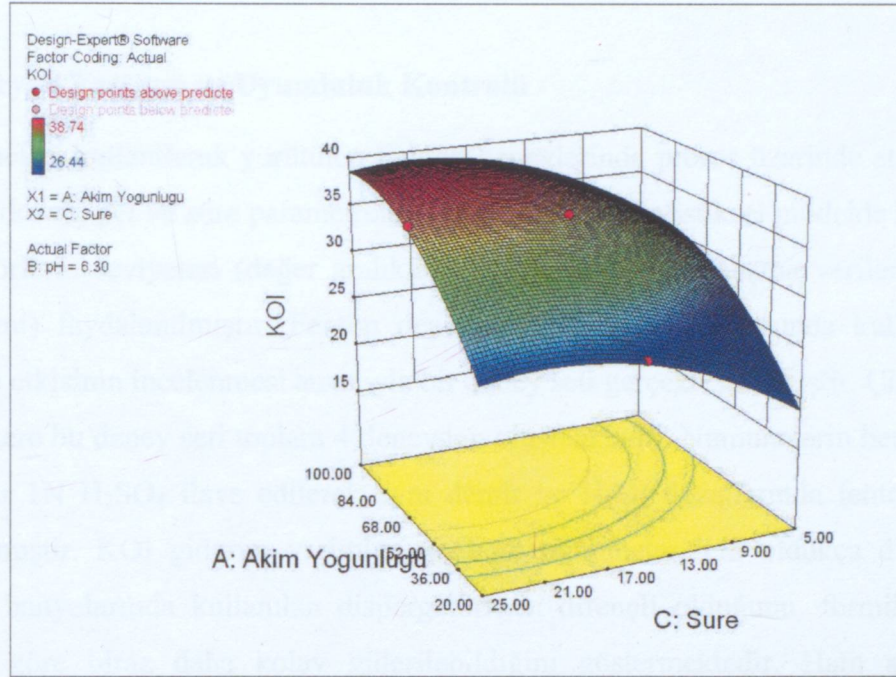
Aluminyum ve demir elektrotlar için akım yoğunluğu ve süre faktörlerinin birlikte renk ve KOI giderim verimleri üzerine etkileri Şekil 6.10 – 6.13'te verilmiştir.



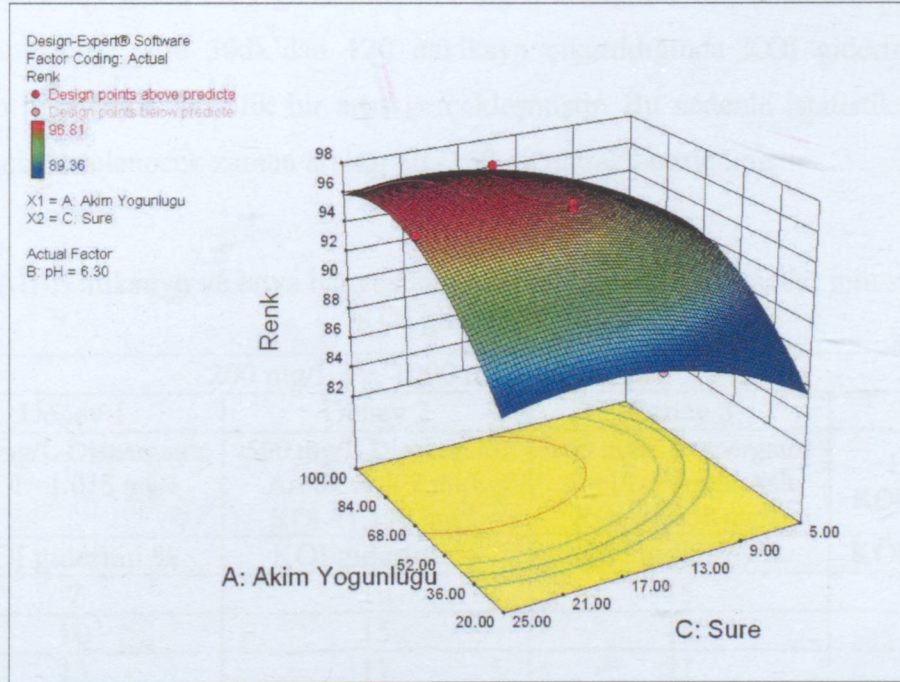
Şekil 6.10 AİBB atıksuları ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi



Şekil 6.11 AİBB atıksuları ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi



Şekil 6.12 AİBB atıksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve sürenin KOl giderimi üzerindeki etkisi



Şekil 6.13 AİBB atıksuları ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi

6.1.2 Fenton Deneyleri

6.1.2.1 Deneysel Tasarım ve Uyumluluk Kontrolü

AİBB numuneleri kullanılarak yürütülen Fenton deneylerinde proses üzerinde etkisi olan Fe dozajı, H_2O_2 dozajı, pH ve süre parametreleri incelenmiştir. İstatistiksel modelde kullanılacak olan bu faktörlerin seviyeleri (değer aralıkları) belirlenirken ön çalışma verilerinden (KOI giderim verimi) faydalanılmıştır. Fenton deneyleri için boya banyosunda kullanılan bazı kimyasalların etkisinin incelenmesi amacıyla bir deney seti gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.9'da görüleceği üzere bu deney seti toplam 4 deneyden oluşmaktadır. Numunelerin her birine pH=3 olana kadar 1N H_2SO_4 ilave edilerek aynı demir ve H_2O_2 dozajlarında fenton deneyleri gerçekleştirilmiştir. KOI giderim verimleri sentetik numuneler için oldukça düşüktür. Bu durum boya banyolarında kullanılan dispergatörlerin dirençli olduğunu, formik asidin ise asetik aside göre biraz daha kolay giderilebildiğini göstermektedir. Ham akrilik boya banyosunda sentetik numunelerden farklı olarak boyarmaddeler, yumuşatıcı, geciktirici gibi diğer yardımcı kimyasallar bulunmaktadır. Boya banyolarındaki KOI'nin önemli bir bölümünü kullanan dispergatörler ve asitler oluşturmaktadır. Genellikle boyarmadde ve diğer kimyasallardan gelen KOI yükü 200-400 mg/L aralığında değişmektedir.. Deneylerde sentetik numunelerde süre 30dk'dan 120 dakikaya çıkarıldığında KOI giderimi 2 katına çıkarken ham numunede %12'lik bir artış gerçekleşmiştir. Bu nedenle istatistiksel modelde süre faktörü için incelenecek zaman aralığı 30 -150 dk olarak belirlenmiştir

Çizelge 6.9 AİBB atıksuyu ve boya banyosunda kullanılan bazı kimyasallar için süreye bağlı KOI giderimi

	200 mg/L Fe, 1000 mg/L H_2O_2 , pH=3 t=30dk			
	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 4
Süre	500 mg/L Dispergatör KOI =1.015 mg/l	500 mg/L Dispergatör Asetik Asit 2 ml/L KOI =1.190 mg/L	500 mg/L Dispergatör 2 ml/L Formik Asit KOI =1.058 mg/L	Ham AİBB KOI =1550 mg/L
	KOI giderimi %	KOI giderimi %	KOI giderimi %	KOI giderimi %
30 dk	7	10	15	31
60 dk	10	15	18	36
90 dk	13	17	21	42
120 dk	16	19	22	43
180 dk	16	19	22	43
255 dk	18	22	22	44
360 dk	19	23	23	44

Çizelge 6.10'da ise pH'a bağlı olarak KOI giderim verimindeki değişim yer almaktadır. Ön çalışmada en yüksek KOI giderim verimi pH=3,2'de görülmüştür. Benzer şekilde literatürde pek çok çalışmada fenton prosesi için optimum pH değerleri genellikle 3-4 arasında tespit edilmektedir. Bu nedenle istatistik modelde optimum pH değerini bulmak amacıyla kullanılacak pH aralığı 2,8 – 3,6 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.10 AİBB atıksuyundan fenton prosesi için pH aralığının belirlenmesi (t=30 dk)

pH	Fe dozajı (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Çıkış KOI'si (mg/L)	KOI Giderimi (%)
2,2	350	400	839	44
3,2	350	400	797	47
4,2	350	400	831	45
5,2	350	400	882	41
6,2	350	400	937	38

Ön çalışmada elde edilen optimum pH değeri (pH = 3,2) gözönünde bulundurularak modelde kullanılacak demir ve H₂O₂ dozaj aralıklarının belirlenmesi amacıyla 2 set deney yürütülmüştür. İlk deney setinde 400 mg/L H₂O₂ miktarı sabit tutulmuş ve demir dozajı 50-550 mg/L aralığında değiştirilmiştir. En yüksek KOI giderimi %52,67 ile 550 mg/L demir dozajında gerçekleşmiştir.

İkinci deney setinde ise daha yüksek dozajlar için elde edilecek KOI giderim verimleri incelenmiştir. Bu amaçla Fe/H₂O₂ molar oranı birinci deney seti ile aynı kalmak şartıyla H₂O₂ ve demir dozajları arttırılmıştır. Elde edilen KOI giderim verimleri Çizelge 6.11'de verilmiştir. İlk deney setinde 400 mg/L H₂O₂ ve 350 mg/L demir dozajı için %46,88 KOI giderimi elde edilirken ikinci deney setinde 1600 mg/L H₂O₂ ve 1400 mg/L demir dozajı için %76,89 oranında KOI giderimi elde edilmiştir. Kullanılan dozaj artışına bağlı KOI gideriminde önemli derecede yükselme görülmesi nedeniyle istatistiksel modele bağlı oluşturulan deney setlerinde yüksek H₂O₂ ve demir dozajları kullanılmıştır. Model de kullanılan H₂O₂ aralığı 1200 – 2000 mg/L, demir dozajı ise 200 – 1400 mg/L olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.11 AİBB atıksuyundan fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi
deney seti 1 ($H_2O_2 = 400 \text{ mg/L}$ $t=30\text{dk}$)

Fe dozajı (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	pH	Çıkış KOI'si (mg/L)	KOI giderimi (%)
50	400	3,2	1065	29
150	400	3,2	990	34
250	400	3,2	883	41
350	400	3,2	797	47
450	400	3,2	753	50
550	400	3,2	710	53

Çizelge 6 12 AİBB atıksuyundan fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi
deney seti 2 ($H_2O_2 = 1600 \text{ mg/L}$ $t=30\text{dk}$)

Fe dozajı (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	pH	Çıkış KOI'si (mg/L)	KOI giderimi (%)
200	1600	3,2	798	55
600	1600	3,2	637	67
1000	1600	3,2	497	75
1400	1600	3,2	347	77
1800	1600	3,2	367	76
2000	1600	3,2	363	76

Elde edilen veriler doğrultusunda AİBB atıksuları için istatistik programı kullanılarak oluşturulan deney seti, KOI, renk ve TOK giderim verimleri çizelge 6.13 de yer almaktadır

Çizelge 6.13 AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için deney seti ve sonuçlar ($KOI_0 = 1500 \text{ mg/L}$)

Deney	Fe dozajı (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Başlangıç pH'ı	Reaksiyon Süresi (dk)	KOI (%)	Renk (%)	TOK (%)	Toplam Kuru Çamur (mg/L)	İnorganik kısım (mg/L)	Organik Kısım (mg/L)
1	1400	1600	3,2	90	81	96	69	1438	1207	233
2	1500	1400	3	60	70	95	60	999	649	351
3	1100	1400	3,4	60	77	95	64	1539	1226	314
4	800	1600	3,2	90	80	96	69	1508	1102	406
5	1100	1800	3,4	120	80	96	68	1499	1121	378
6	500	1400	3	120	74	95	63	2099	1615	484
7	800	1600	3,2	150	82	96	72	505	398	106
8	800	1600	3,2	90	81	95	70	1660	1214	446
9	1100	1800	3	60	80	96	71	1948	1502	445
10	500	1400	3,4	60	68	93	57	2033	1626	407
11	1100	1800	3,4	60	78	97	62	2636	1980	656
12	800	1600	3,6	90	76	96	65	1707	1346	361
13	200	1600	3,2	90	62	91	42	1532	1201	331
14	800	1600	3,2	90	81	96	68	1450	1210	239
15	1100	1800	3	120	83	98	75	1026	735	290
16	800	1600	3,2	30	73	96	63	978	735	242
17	500	1400	3,4	120	71	95	60	1062	839	223
18	1100	1400	3	60	77	96	65	1068	767	301
19	500	1800	3	120	73	96	62	1012	705	306
20	800	1600	3,2	90	79	95	70	1997	1548	449
21	1100	1400	3	120	83	97	74	1615	1206	409
22	800	1200	3,2	90	79	96	64	1046	814	232
23	800	1800	3,2	90	80	96	71	2011	1608	403
24	500	1600	3,4	60	66	94	57	986	762	225
25	800	2000	3,2	90	78	98	66	1833	1425	409
26	500	1800	3	60	70	94	59	2152	1628	524
27	1100	1400	3,4	120	79	96	68	1503	1189	314
28	800	1600	2,8	90	75	97	68	2110	1581	530
29	500	1800	3,4	120	70	98	59	1542	1131	411
30	800	1600	3,2	90	80	96	68	1290	1215	76

AİBB ile yapılan Fenton deneylerinin sonuçları doğrultusunda KOI, renk ve TOK giderim verimlerini açıklayan modellerin seçimi çizelge 6.14'de verilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği üzere cevap yüzey metoduna göre her üç bağımsız değişken ile bağımlı değişkenlerin etkileşimini açıklayan en uygun model olarak kuadratik model gözükmemektedir.

Çizelge 6.14 AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları

Bağımlı Değişken	Kaynak	Ardaşık p-değeri	Uygunsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R ²	Kestirilmiş R ²
KOI	Lineer	<0,0001	0,033	0,6958	0,9468
	2FI	0,9967	0,0016	0,6107	0,4945
	Kuadratik	<0,0001	0,1155	0,9429	0,8478
	Kübik	0,2161	0,1280	0,9607	0,2282
Renk	Lineer	0.0026	0.0147	0.3823	0.1777
	2FI	0.7046	0.0106	0.3221	-0.0403
	Kuadratik	0.0043	0.0483	0.6705	0.0876
	Kübik	0.0057	0.9695	0.9328	0.9481
TOK	Lineer	<0,0001	0,0035	0,6119	0,5256
	2FI	0,9695	0,0019	0,5210	0,4127
	Kuadratik	<0,0001	0,0660	0,9023	0,7327
	Kübik	0,0574	0,2185	0,9583	0,3316

Kuadratik model için elde edilen regresyon katsayıları aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{KOI giderimi (\%)} = & -355.59361 + 0.040722 * \text{Fe dozajı} + 0.037946 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} + \\ & 241.4500 * \text{pH} + 0.40158 * \text{Sure} + 8.72917\text{E-}006 * \text{Fe dozajı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} - +1.43750\text{E-}003 \\ & * \text{Fe dozajı} * \text{pH} + -1.50000\text{E-}005 * \text{Fe dozajı} * \text{Sure} -2.09375\text{E-}003 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} * \text{pH} - \\ & 2.83333\text{E-}005 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} * \text{Sure} - 0.033333 * \text{pH} * \text{Sure} -2.65000\text{E-}005 * \text{Fe dozajı}^2 - \\ & 1.10938\text{E-}005 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı}^2 -33.75000 * \text{pH}^2 - 9.72222\text{E-}004 * \text{Sure}^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Renk giderimi (\%)} = & +204.81422 + 0.022225 * \text{Fe dozajı} -0.053643 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} - \\ & 45.33021 * \text{pH} -0.088340 * \text{Sure} -1.30208\text{E-}006 * \text{Fe dozajı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} -9.27083\text{E-}004 * \\ & \text{Fe dozajı} * \text{pH} -2.99306\text{E-}005 * \text{Fe dozajı} * \text{Sure} +0.010703 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} * \text{pH} +3.48958\text{E-} \\ & 005 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} * \text{Sure} +0.021979 * \text{pH} * \text{Sure} -7.25810\text{E-}006 * \text{Fe dozajı}^2 +6.04427\text{E-}006 \\ & * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı}^2 +4.04427 * \text{pH}^2 +4.74537\text{E-}006 * \text{Sure}^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{TOK giderimi (\%)} = -277.73145 + 0.092799 * \text{Fe dozajı} + 0.12094 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} + 127.74688 * \text{pH} + 0.26034 * \text{Sure} + 9.51042\text{E-}006 * \text{Fe dozajı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} - 0.011719 * \text{Fe dozajı} * \text{pH} + 7.67361\text{E-}005 * \text{Fe dozajı} * \text{Sure} - 0.011047 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} * \text{pH} - 4.71875\text{E-}005 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} * \text{Sure} - 0.033229 * \text{pH} * \text{Sure} - 3.76586\text{E-}005 * \text{Fe dozajı}^2 - 2.73880\text{E-}005 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı}^2 - 16.63802 * \text{pH}^2 - 3.71412\text{E-}004 * \text{Sure}^2$$

()

Korelasyon sayıları belirlendikten sonra modelin uygunluğu için ANOVA varyans analizinde faydalanılmıştır. Çizelge 6.16 da KOI, renk ve TOK giderimlerini gösteren kuadratik modellere ait varyans analizi yer almaktadır. Varyans analizi incelendiğinde KOI, TOK ve renk bağımlı değişkenleri için önerilen modellerin Prop >F değerlerinin <0,05 olduğu görülmektedir.

Varyans analizinin dışında aynı zamanda ikinci bir kontrol için ön çalışmadan elde edilen veriler ile istatistik programından elde edilen cevaplar karşılaştırılmıştır. Çizelge 6.15'de bu karşılaştırma yer almaktadır.

Çizelge 6.15 AİBB atıksuyu ve fenton prosesi için ön çalışma ve model verilerinin karşılaştırılması (KOI₀ = 1500 mg/LpH=3.2, t = 30 dk)

Fe Dozajı (mg/l)	H ₂ O ₂ dozajı mg/l	KOI giderimi % (ön çalışma)	KOI giderimi % (Model)	Renk giderimi % (ön çalışma)	Renk giderimi % (model)
600	1600	67	69	92	94
1000	1600	74	75	95	96
1400	1600	77	73	95	95

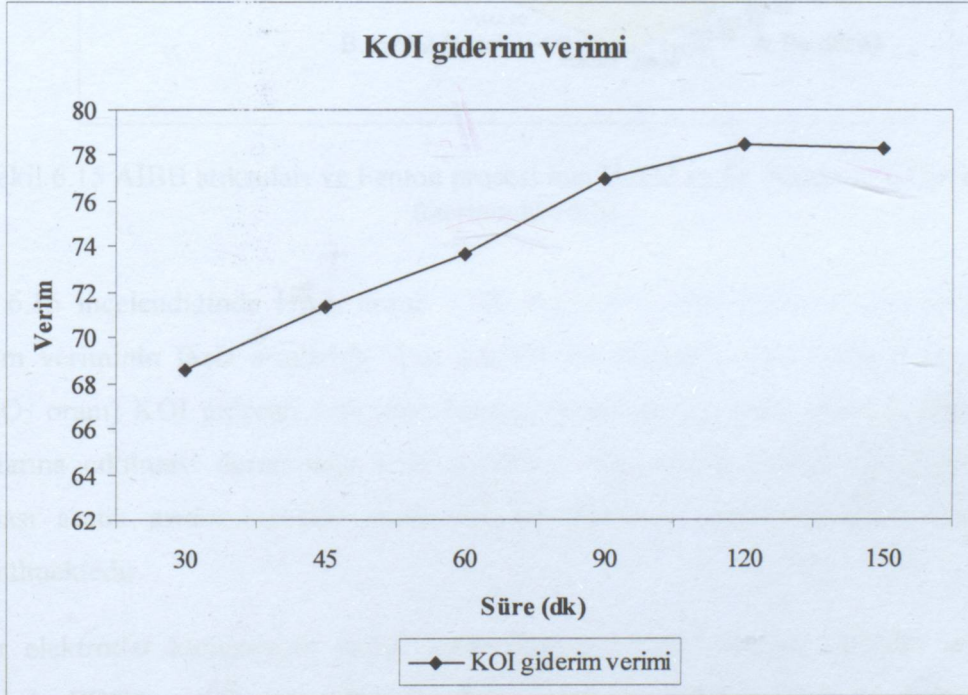
Model sonuçları ve ön çalışma sonuçları karşılaştırıldığında birbirine yakın renk ve KOI giderim verimleri görülmektedir. Bu durum modelin uygulanabilirliğini desteklemektedir.

Çizelge 6.16 AİBB atıksuları ve Fenton Prosesi için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi

Kaynak	KOI giderimi modeli için					Renk giderim modeli için					TOK giderim modeli için				
	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob>F	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob>F	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob>F
Model	815.11	14	58.22	35.19	<0.0001	49.01	14	3.50	5.22	0.0015	1180.76	14	84.34	20.14	<0.0001
A-Demir dozajı	521.55	1	521.55	315.23	<0.0001	17.77	1	17.77	26.47	0.0001	636.64	1	636.64	152.02	<0.0001
B-H ₂ O ₂ dozajı	0.031	1	0.031	0.019	0.8933	4.03	1	4.03	6	0.0271	1.65	1	1.65	0.39	0.5398
C-pH	13.50	1	13.50	8.16	0.0120	1.13	1	1.13	1.69	0.2139	73.96	1	73.96	17.66	0.0008
D-Süre	84.60	1	84.60	51.13	<0.0001	4.69	1	4.69	6.99	0.0184	115.24	1	115.24	27.52	<0.0001
AB	4.39	1	4.39	2.65	0.1242	0.098	1	0.098	0.15	0.7082	5.21	1	5.21	1.24	0.2822
AC	0.12	1	0.12	0.072	0.7922	0.050	1	0.050	0.074	0.7896	7.91	1	7.91	1.89	0.1895
AD	0.29	1	0.29	0.18	0.6806	1.16	1	1.16	1.73	0.2082	7.63	1	7.63	1.82	0.1971
BC	0.11	1	0.11	0.068	0.7981	2.93	1	2.93	4.37	0.0540	3.12	1	3.12	0.75	0.4014
BD	0.46	1	0.46	0.28	0.6048	0.70	1	0.70	1.05	0.3229	1.28	1	1.28	0.31	0.5881
CD	0.64	1	0.64	0.39	0.5433	0.28	1	0.28	0.41	0.5294	0.64	1	0.64	0.15	0.7022
A ²	156.02	1	156.02	94.30	<0.0001	11.70	1	11.70	17.44	0.0008	315.08	1	315.08	75.24	<0.0001
B ²	5.40	1	5.40	3.26	0.0909	1.60	1	1.60	2.39	0.1430	32.92	1	32.92	7.86	0.0134
C ²	49.99	1	49.99	30.21	<0.0001	0.72	1	0.72	1.07	0.3175	12.15	1	12.15	2.90	0.1092
D ²	21.00	1	21.00	12.69	0.0028	5.003E-0.04	1	5.003E-0.04	7.454E-0.04	0.9786	3.06	1	3.06	0.73	0.4057
Artık (residual)	24.82	15	1.65			10.07	15	0.67			62.82	15	4.19		
Toplam	839.93	29				59.07	29				1243.58	29			
Adequate Precision	23.694					10.564					20.770				

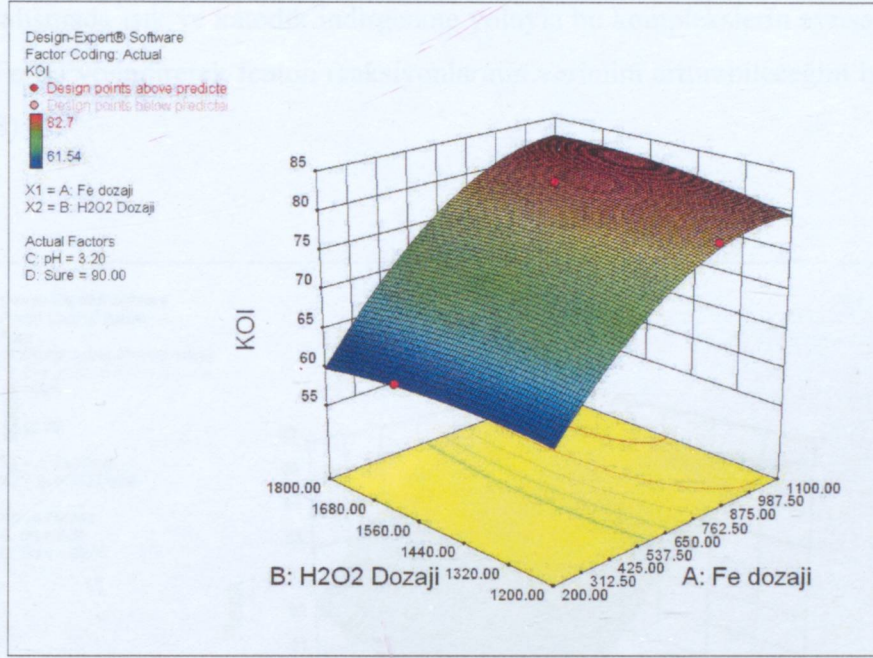
6.1.2.2 KOI, Renk Giderimi ve Optimizasyon

Akrilik boya banyosu ile yapılan çalışmalarda model tarafından önerilen cevaplar doğrultusunda 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri Design-Expert istatistik programı kullanılarak elde edilmiştir. Faktörlerin optimizasyonu için Design-Expert istatistik programında optimizasyon şartları tanımlanmıştır. Bunun için istatistik programında Fe dozajı, H_2O_2 dozajı ve süre faktörleri için minimizasyon, KOI, renk ve TOK bağımlı değişkenleri (cevap) için maksimizasyon seçenekleri işaretlenmiştir. pH değeri ise çalışam aralığında ($pH=2.8-3.6$) tanımlanmıştır. Buna göre $pH=3$ için 61,33 dk reaksiyon süresi, 754 mg/L Fe dozajı ve 1200 mg/L H_2O_2 dozajı için %73,88 KOI giderimi, %97,27 renk giderimi %60,88 TOK giderim verimi elde edilmektedir. 30 dakikalık reaksiyon süresinde aynı işletme şartları için %68 KOI, %97,35 renk %56,86 TOK giderimi elde edilmektedir. Optimum pH, demir ve H_2O_2 dozajları için istatistiksel program ile elde edilen zamana bağlı KOI giderim verimi Şekil 6.14'te verilmiştir.



Şekil 6.14 AİBB atıksuları ve feton prosesi için Zamana bağlı KOI giderim verimi ($KOI_0 = 1500$ mg/L $pH=3$, $H_2O_2 = 1200$ mg/L, $Fe = 750$ mg/L)

Şekil 6.15 – 6.17’de H_2O_2 ve Fe dozajlarının KOI, Renk ve TOK giderim verimleri üzerindeki etkisi yer almaktadır. Grafiklerden görüleceği üzere 90 dakikalık reaksiyon süresinde renk giderimi %92- 97 aralığında değişirken KOI giderimi dozaja bağlı olarak %61 - %82 arasında değişmektedir.

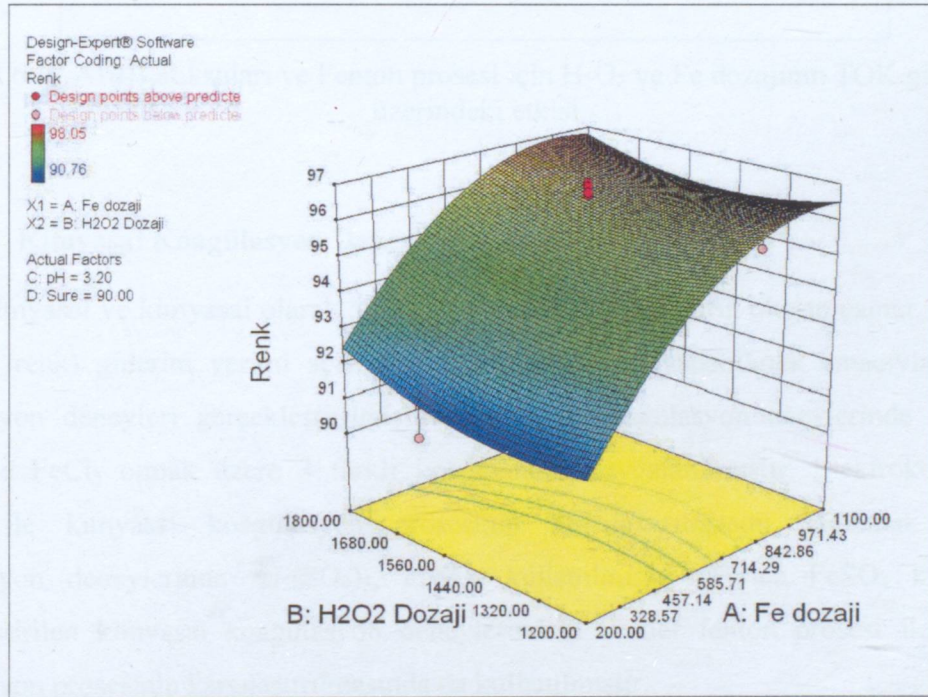


Şekil 6.15 AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için H_2O_2 ve Fe dozajının KOI giderimi üzerindeki etkisi

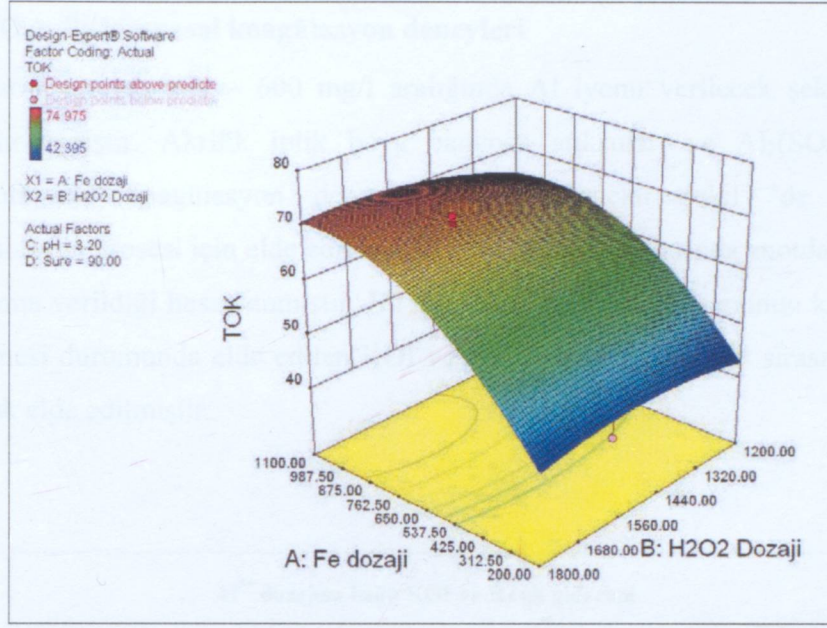
Şekil 6.15 incelendiğinde H_2O_2 dozajı 1200 mg/L’den 1800 mg/L’ye çıkarıldığında KOI giderim veriminin fazla artmadığı buna karşılık Fe dozajının artışına bağlı olarak (düşük Fe/ H_2O_2 oranı) KOI giderim veriminin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Yüksek demir dozajlarına çıkılması durumunda KOI giderim veriminin 30 dakika için %70 civarında ulaşması asetik asidin ortamda demir iyonları ile şelat oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Demir elektrotlar kullanılarak çeşitli kirleticiler için KOI giderim verimini araştıran bir çalışmada EDTA, asetik asit gibi kompleks yapıcı bazı kirleticilerin ortamda bulunması durumunda bu kirleticilerin demir ile reaksiyona girerek Fe(III)’ün çözünen formda ortamda kalmasına neden olduğu belirtilmiştir [Casillas 2007].

Bilindiği üzere (4.3) reaksiyonu ile Fe (II) oluşumu, (4.2) reaksiyonu ile Fe(III) oluşumuna göre çok daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu süreçte Fe(III) – asetik asit kompleksi Fe(II) iyonlarının oluşma hızının dolayısıyla OH radikali oluşum hızının azalması ve karanlık fenton reaksiyonlarındaki komplekslerin hidroksil radikallerine karşı zayıf reaktif özellik göstermeleri ile açıklanabilir. Işıklı ortamda ise bu zayıf asitler Fe(III) katalizli fotoreaksiyonlar ile mineralize olabilirler. Huang ve arkadaşları'da Benzen sülfonik asit giderimi üzerine yaptıkları çalışmada ışık ve katodik indirgenme yoluyla bu komplekslerin ayrışabileceğini ve Fe(III)'ün Fe(II)'ye indirerek fenton reaksiyonlarının verimini arttırabileceğini belirtmektedir (Hung 2008)



Şekil 6.16 AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için H₂O₂ ve Fe dozajının Renk giderimi üzerindeki etkisi



Şekil 6.17 AİBB atıksuları ve Fenton prosesi için H_2O_2 ve Fe dozajının TOK giderimi üzerindeki etkisi

6.1.3 Kimyasal Koagülasyon Deneyleri

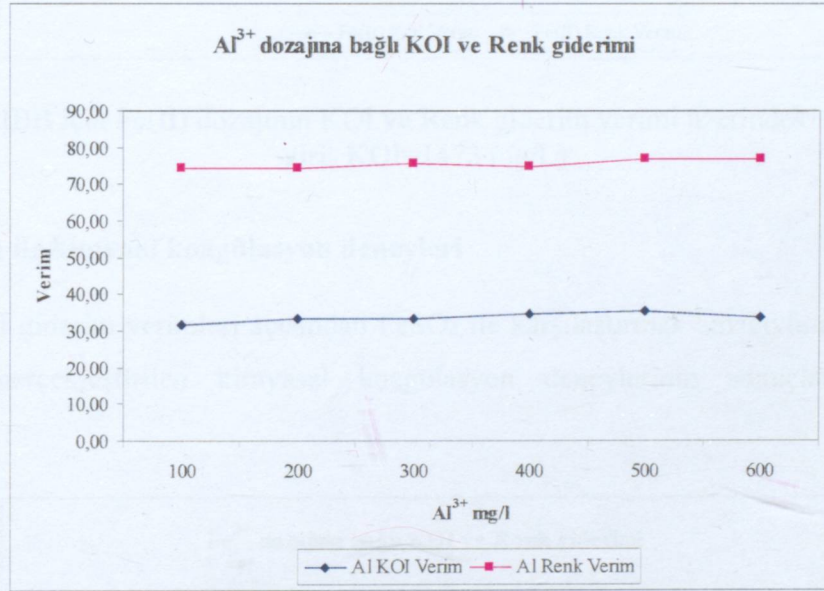
Elektrokimyasal ve kimyasal olarak ortalama verilen koagülantların oluşan çamur ve kirletici (KOİ ve renk) giderim verimi açısından karşılaştırmasını yapabilmek amacıyla kimyasal koagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon deneylerinde $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ olmak üzere 3 farklı koagülanttan faydalanılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi ile kimyasal koagülasyon prosenin karşılaştırılmasını sağlamak amacıyla koagülasyon deneylerinde $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ kullanılmıştır. Ayrıca $FeSO_4$ kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal koagülasyon deneylerindeki veriler fenton prosesi ile kimyasal koagülasyon prosenin karşılaştırılmasında da kullanılmıştır.

Atıksu numunelerinin alındığı tesiste kimyasal arıtma uygulanmakta ve koagülant olarak $FeCl_3$ kullanılmaktadır. Bu nedenle $FeCl_3$ kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal koagülasyon deneyleri hem arıtma ünitesinin KOİ giderim verimi açısından performansının kontrol edilmesi hemde hem de diğer koagülantlar ile karşılaştırma yapılması amacını taşımaktadır.

Kimyasal koagülasyon deneylerinde optimum pH belirlenmesi amacıyla bahsedilen koagülant türleri için literatürde yer alan optimum pH aralıklarından ve $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ için kullanılan pC-pH diyagramlarından faydalanılmıştır. $Al_2(SO_4)_3$ için pH =6,5-7, $FeSO_4$ için pH =9-9,5, $FeCl_3$ için pH =7 -7,5 aralığında kimyasal koagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile kimyasal koagülasyon deneyleri

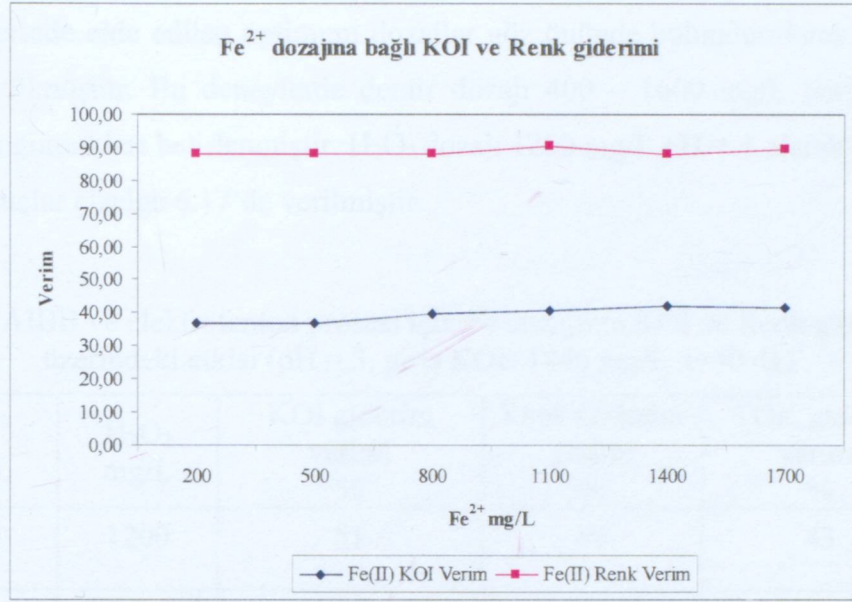
Kimyasal olarak ortama 100 – 600 mg/l aralığında Al iyonu verilecek şekilde $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dozajları belirlenmiştir. Akrilik iplik boya banyosu atıksuları ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanılarak yürütülen kimyasal koagülasyon deneylerine ait sonuçlar şekil 'de gösterilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesi için elde edilen optimum işletme şartlarında anotdan yaklaşık 300 mg/L Al ortama verildiği hesaplanmıştır. Bu miktarda alüminyum iyonunun kimyasal olarak ortama verilmesi durumunda elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %33,39 ve %75,59 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.18 AİBB için Al(III) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 6,5, giriş KOI=1473 mg/L)

- FeSO_4 ile kimyasal koagülasyon deneyleri

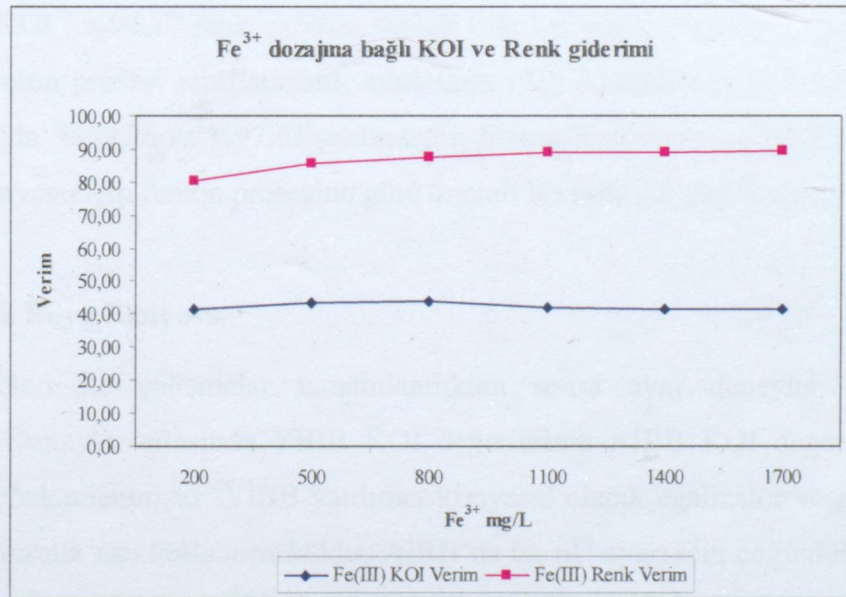
Kimyasal olarak ortama 200 – 1700 mg/l aralığında Fe iyonu verilecek şekilde FeSO_4 dozajları belirlenmiştir. FeSO_4 kullanılarak gerçekleştirilen EK deneyleri için elde edilen Renk ve KOI giderimleri Şekilde 6.19'da yer almaktadır. Fe elektrotlar için elektrokogülasyon prosesinde elde edilen optimum işletme şartlarında anottan ortama yaklaşık 800 mg/L Fe iyonu ortam verildiği hesaplanmıştır. Bu miktardaki Fe(II)'nin kimyasal olarak ortama verilmesi durumunda KOI ve Renk giderim verimleri sırasıyla %39,72 ve %87,90 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.19 AİBB için Fe(II) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 9, giriş KOI=1473 mg/L)

- FeCl₃ ile kimyaal koagülasyon deneyleri

Renk ve KOI giderim verimleri açısından FeSO₄ ile karşılaştırmak amacıyla aynı dozajlarda FeCl₃ ile gerçekleştirilen kimyasal koagülasyon deneylerinin sonuçları şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.20 AİBB için Fe(III) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 7,5, giriş KOI=1473 mg/L)

6.1.4 Elektrofenton Deneyleri

Fenton deneylerinde elde edilen optimum dozajlar göz önünde bulundurularak elektrofenton deneyleri yürütülmüştür. Bu deneylerde demir dozajı 400 – 1600 mg/L aralığında olacak şekilde akım yoğunlukları belirlenmiştir. H_2O_2 dozajı 1200 mg/L pH = 3 olarak ayarlanmıştır. elde edilen sonuçlar çizelge 6.17’de verilmiştir.

Çizelge 6.17 AİBB ve elektrofenton prosesi için Fe dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 3, giriş KOI=1440 mg/L t=30 dk)

Fe ²⁺ mg/L	H ₂ O ₂ mg/L	KOI giderim verimi %	Renk Giderim verimi %	TOK giderim verimi %
400	1200	51	82	43
800	1200	70	94	62
1200	1200	68	99	59
1600	1200	70	97	63

Elektrofenton prosesinde Fenton prosesinden farklı olarak aynı miktardaki Fe iyonunun ortama yavaş yavaş verilmektedir. 800 mg/l demir dozajında elektrofenton deneylerinde %69,87 mg/L KOI , %94,17 renk giderim verimi elde edilmiştir. Aynı pH, süre ve kimyasal dozajlarında fenton prosesi için istatistik modelinde elde edilebilecek KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %69,26 ve %97,61 şeklindedir. Elektrofenton prosesi ile KOI gideriminde akrilik boya banyosu için fenton prosesine göre önemli bir farklılık görülmemiştir.

6.2 Yün İplik Boya Banyosu

AİBB numuneleri ile çalışmalar tamamlandıktan sonra aynı deneyler YİBB içinde uygulanmıştır. Deneyler sırasında YİBB KOI değerlerinin AİBB KOI değerlerinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. YİBB yardımcı kimyasal olarak egalizatör ve pH ayarlaması için genellikle formik asit kullanılmaktadır. AİBB’da ise pH ayarı için çoğunlukla asetik asit, yardımcı kimyasal olarak dispergator ve geciktirici (retarder) kullanılmaktadır.

6.2.1 Elektrokoagülasyon Deneyleri

6.2.1.1 Deneysel Tasarım ve Uyumluluk Kontrolü

YİBB numuneleri kullanılarak gerçekleştirilen EK deneylerinde AİBB ile yapılan çalışmalara benzer bir yöntem izlenmiştir. YİBB pH değeri AİBB pH değerinden daha düşüktür. Modelde kullanılan başlangıç pH değeri 4 alınarak elektrokoagülasyon deneyleri pH= 4-8 aralığı için yürütülmüştür. Model de kullanılacak akım yoğunluğu aralığının belirlenmesinde ise çizelge 6.18 ve 6.19 de verilen ön çalışma değerlerinden faydalanılmıştır.

Çizelge 6.18 YİBB ve Al elektrot için CYM’de kullanılacak akım yoğunluğunun üst sınırının belirlenmesi

Akım Yoğunluğu(A/m ²)	pH	Süre(dk)	KOI giderimi	Renk giderim
60	6	15	25	84
80	6	15	26	86
100	6	15	29	85
150	6	15	31	86

Çizelge 6.19 YİBB ve Fe elektrot için CYM’de kullanılacak akım yoğunluğunun üst sınırının belirlenmesi

Akım Yoğunluğu(A/m ²)	pH	Süre(dk)	KOI giderimi	Renk giderim
60	7	15	30	95
80	7	15	36	95
100	7	15	37	97
150	7	15	38	96

AİBB atıksuları ile karşılaştırmak amacıyla ön çalışmada akım yoğunlukları 60A/m²’den başlatılmış, ve aynı pH değerleri kullanılmıştır. Boya banyosunun kendi pH’ında (pH =3,3) iletkenlik değeri 1.860 µs/cm olarak ölçülmüştür. pH’ın yükseltilmesi ile birlikte 2.500-2.600 µs/cm iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır. Bu değer elektrolit ilavesi olmaksızın 150 A/m² akım yoğunluğuna kadar yeterli olmakla birlikte 200 A/m² akım yoğunluğuna ve üstüne çıkılmasına yetmemiştir. KOI giderim veriminde önemli bir artış olmaması nedeniyle CYM’de kullanılacak akım yoğunluğu aralığı 20-100 A/m² olarak tanımlanmıştır. Çizelge 6.20 ve 6.21’de Box-Wilson tasarımı doğrultusunda Design-Expert programı tarafından oluşturulan deney seti ve elde edilen KOI, renk, TOK giderim verimleri yer almaktadır.

Çizelge 6.20 YİBB ve Al elektrot için deney seti ve sonuçlar

Deney	Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Başlangıç pH'ı	Reaksiyon Süresi (dk)	KOI giderimi (%)	Renk giderimi (%)	TOK giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh)	Toplam Kuru Çamur (mg)	İnorganik Çamur (mg)	Organik Çamur (mg)
1	60	6	15	25	84	25	3,90	713	573	140
2	40	7	10	20	77	21	1,20	779	640	139
3	100	6	15	32	84	30	10,20	1229	953	276
4	60	4	15	28	81	26	4,27	622	460	162
5	40	5	20	24	79	23	2,57	813	583	230
6	60	8	15	25	77	25	3,28	718	592	127
7	80	7	10	25	82	27	4,21	527	4130	114
8	80	5	10	26	82	25	4,70	718	506	212
9	20	6	15	18	77	18	0,61	449	306	143
10	60	6	25	34	83	30	6,51	1067	803	264
11	40	5	10	20	79	19	1,28	613	345	268
12	60	6	15	25	84	24	3,90	784	594	190
13	60	6	15	25	84	24	3,90	705	572	133
14	80	5	20	34	83	30	9,40	1049	791	258
15	80	7	20	30	83	29	8,42	1467	1176	291
16	60	6	15	26	83	24	3,90	707	542	165
17	60	6	5	21	80	20	1,30	285	90	195
18	60	6	15	26	83	24	3,90	688	546	142
19	40	7	20	28	78	26	2,41	548	429	118
20	60	6	15	25	83	24	3,90	706	139	567

Çizelge 6.21 YİBB ve Fe elektrot için deney seti ve sonuçlar

Deney	Akım Yoğunluğu (A/m^2)	Başlangıç pH ₁	Reaksiyon Süresi (dk)	KOI giderimi (%)	Renk giderimi (%)	TOK giderimi (%)	Enerji Tüketimi (kWh)	Toplam Kuru Çamur (mg)	İnorganik Çamur (mg)	Organik Çamur (mg)
1	20	6	15	24	88	20	0,28	473	338	165
2	80	7	20	38	94	31	7,99	1740	1556	184
3	40	5	20	31	89	26	2,35	848	741	107
4	60	6	15	32	94	25	3,54	1134	903	230
5	80	5	20	37	94	30	8,42	1830	1473	357
6	100	6	15	40	95	33	7,58	1756	1436	320
7	60	6	15	32	95	26	3,54	1142	905	237
8	40	7	10	30	91	24	1,12	500	353	147
9	40	7	20	36	93	29	2,24	977	739	238
10	60	4	15	28	89	26	3,72	982	751	231
11	60	6	15	31	93	26	3,54	988	838	150
12	60	6	25	38	94	31	5,90	1573	1428	145
13	60	6	15	32	94	27	3,54	1079	841	238
14	60	6	15	32	94	25	3,54	1129	844	286
15	40	5	10	28	88	23	1,18	470	353	117
16	60	6	5	28	89	23	1,18	325	278	46
17	80	7	10	37	92	30	4,00	844	772	72
18	80	5	10	38	92	26	4,21	690	588	103
19	60	8	15	33	94	27	3,42	1192	905	288
20	60	6	15	32	93	29	3,54	995	798	197

Çizelge 6.20 ve çizelge 6.21’de elde edilen sonuçlara dayanılarak KOI, Renk ve TOK giderim verimlerini yansıtacak uygun model ve model katsayıları belirlenmiştir. KOI ve TOK bağımsız değişkenlerindeki değişimi açıklamak ve optimum faktörleri elde etmek için en uygun model olarak lineer model seçilmiştir. Renk gideriminde ise kuadratik model uygun bulunmuştur. Modellerin seçimi ve karşılaştırılması çizelge.6.22 ve 6.23’da yer almaktadır.

Çizelge 6.22 YİBB ve Al elektrot için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları

Bağımlı Değişken	Kaynak	Ardaşık p-değeri	Uygunsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R^2	Kestirilmiş R^2
KOI	Lineer	<i><0.0001</i>	<i>0.0005</i>	<i>0.8921</i>	<i>0.8380</i>
	2FI	0.4723	0.0004	0.8899	0.6560
	Kuadratik	0.2426	0.0004	0.9040	0.6346
	Kübik	<i><0.0001</i>	0.3732	0.9958	0.9551
Renk	Lineer	0.0023	0.0005	0.5093	0.4085
	2FI	0.9680	0.0002	0.4075	0.1224
	Kuadratik	<i>0.0001</i>	<i>0.0360</i>	<i>0.9334</i>	<i>0.7512</i>
	Kübik	0.5944	0.0079	0.9259	-2.7819
TOK	Lineer	<i>0.0001</i>	<i>0.0121</i>	<i>0.9127</i>	<i>0.8728</i>
	2FI	0.5546	0.0092	0.9079	0.7735
	Kuadratik	0.1397	0.0133	0.9291	0.7249
	Kübik	0.0334	0.0510	0.9746	0.0624

Çizelge 6.23 YİBB ve Fe elektrot için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları

Bağımlı Değişken	Kaynak	Ardaşık p-değeri	Uygunsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R^2	Kestirilmiş R^2
KOI	Lineer	<i>0.0001</i>	<i>0.0053</i>	<i>0.8329</i>	<i>0.7444</i>
	2FI	0.9658	0.0029	0.7960	0.4208
	Kuadratik	0.4423	0.0021	0.7948	0.1729
	Kübik	0.1924	0.0013	0.8594	-7.1513
Renk	Lineer	0.0001	0.0380	0.6734	0.6088
	2FI	0.5807	0.0288	0.6525	0.5317
	Kuadratik	<i>0.0003</i>	<i>0.5677</i>	<i>0.9246</i>	<i>0.8183</i>
	Kübik	0.5053	0.4363	0.9225	0.3402
TOK	Lineer	<i><0.0001</i>	<i>0.5752</i>	<i>0.8078</i>	<i>0.7502</i>
	2FI	0.9533	0.4273	0.7693	0.4620
	Kuadratik	0.7992	0.2876	0.7276	0.2033
	Kübik	0.2951	0.2633	0.7783	-2.5406

Elde edilen kuadratik model için model katsayılarının belirlenmesi amacıyla çoklu regresyon analizi yapılarak KOI, renk ve TOK bağımlı değişkenleri için elde edilen eşitlikler aşağıdaki gibidir.

Aluminyum elektrot için

$$\text{KOI giderimi (\%)} = +8.66550 + 0.16069 * \text{Akim Yogunlugu} - 0.25375 * \text{pH} + 0.60725 * \text{Sure} \quad ()$$

$$\text{Renk giderimi (\%)} = +34.41693 + 0.25636 * \text{Akim Yogunlugu} + 11.72682 * \text{pH} + 0.61618 * \text{Sure} + 0.015875 * \text{Akim Yogunlugu} * \text{pH} + 4.75000\text{E-}004 * \text{Akim Yogunlugu} * \text{Sure} - 0.025000 * \text{pH} * \text{Sure} - 2.19830\text{E-}003 * \text{Akim Yogunlugu}^2 - 1.15182 * \text{pH}^2 - 0.022973 * \text{Sure}^2 \quad ()$$

$$\text{TOK giderimi (\%)} = +7.95800 + 0.14412 * \text{Akim Yogunlugu} + 0.26500 * \text{pH} + 0.43300 * \text{Sure} \quad ()$$

Demir elektrot için

$$\text{KOI giderimi (\%)} = +7.25950 + 0.16325 * \text{Akim Yogunlugu} + 1.48875 * \text{pH} + 0.43750 * \text{Sure} \quad ()$$

$$\text{Renk giderimi (\%)} = +36.21477 + 0.47310 * \text{Akim Yogunlugu} + 10.09710 * \text{pH} + 0.75815 * \text{Sure} - 0.034062 * \text{Akim Yogunlugu} * \text{pH} + 3.75000\text{E-}005 * \text{Akim Yogunlugu} * \text{Sure} + 0.034250 * \text{pH} * \text{Sure} - 1.59432\text{E-}003 * \text{Akim Yogunlugu}^2 - 0.61648 * \text{pH}^2 - 0.025509 * \text{Sure}^2 \quad ()$$

$$\text{TOK giderimi (\%)} = +9.04775 + 0.12666 * \text{Akim Yogunlugu} + 0.80437 * \text{pH} + 0.35838 * \text{Sure} \quad ()$$

Model ve korelasyon katsayıları belirlendikten sonra modelin uygunluğu ANOVA varyans analizine göre sınanmıştır. Her bir modelin Prob>F değerinin (0.0001) < 0,05 olması bu modellerin anlamlı olduğuna işaret etmektedir. Hem aluminyum hemde demir elektrotlar için KOI, Renk ve TOK bağımlı değişkenleri için önerilen modeller çizelge 6.24 ve 6.25’de görülebileceği üzere istatistiksel olarak anlamlı çıkmıştır. Dolayısıyla KOI, renk ve TOK optimizasyonunda bu modellerden faydalanılmıştır.

Çizelge 6.24 YİBB ve Al elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi

Kaynak	KOI giderimi modeli için					Renk giderim modeli için					TOK giderim modeli için				
	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	P-değeri Prob>F	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	P-değeri Prob>F	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	P-değeri Prob>F
Model	313.78	3	104.9	53.39	<0.0001	117.68	9	13.08	30.59	<0.0001	209.06	3	69.69	67.19	<0.0001
A-Akım yoğunluğu	165.25	1	165.25	84.35	<0.0001	57.68	1	57.68	134.95	<0.0001	132.94	1	132.94	128.17	<0.0001
B-pH	1.03	1	1.03	0.53	0.4788	9.42	1	9.42	22.05	0.0008	1.12	1	1.12	1.08	0.3134
C-Süre	147.50	1	147.50	75.29	<0.0001	4.45	1	4.45	10.42	0.0091	75.00	1	75.00	72.30	<0.0001
AB	-	-	-	-		0.81	1	0.81	1.89	0.1996	-	-	-		
AC	--	-	-	-		0.018	1	0.018	0.042	0.8413	-	-	-		
BC	-	-	-	-		0.13	1	0.13	0.29	0.6005	-	-	-		
A ²	-	-	-	-		19.44	1	19.44	45.48	<0.0001	-	-	-		
B ²	-	-	-	-		33.36	1	33.36	78.04	<0.0001	-	-	-		
C ²	-	-	-	-		8.29	1	8.29	19.40	0.0013	-	-	-		
Artık (residual)	30.97	16	1.96			4.27	10	0.43			16.60				
Toplam	345.13					121.95					225.66				
Adequate Precision	20.780					16.429					25.315				

Çizelge 6.25 YİBB ve Fe elektrotlar için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi

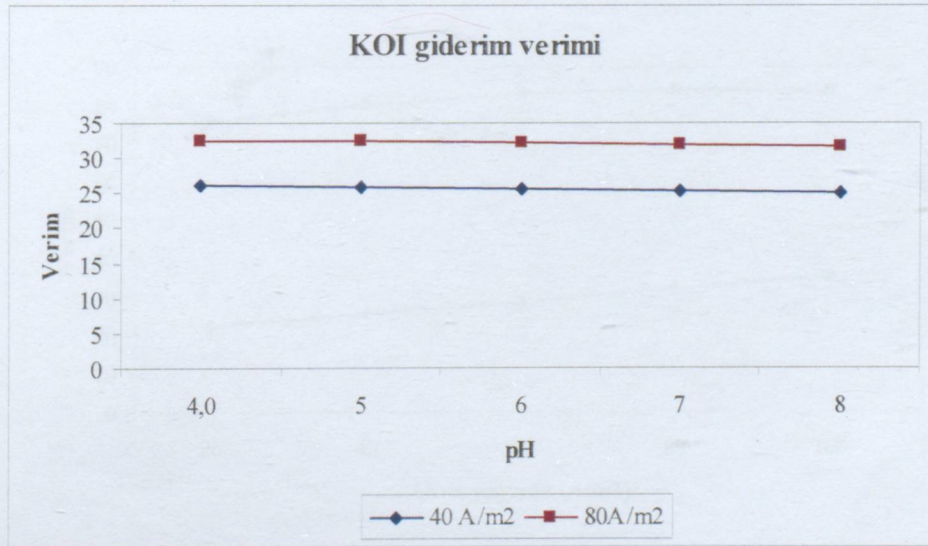
Kaynak	KOI giderimi modeli için					Renk giderim modeli için					TOK giderim modeli için				
	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob>F	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob>F	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob>F
Model	282.59	3	94.20	32.12	<0.0001	101.84	9	11.32	26.90	<0.0001	164.39	3	54.80	27.62	<0.0001
A -Akım yoğunluğu	170.56	1	170.56	58.15	<0.0001	38.91	1	38.91	92.49	<0.0001	102.67	1	102.67	51.75	<0.0001
B-pH	35.46	1	35.46	12.09	0.0031	21.88	1	21.88	52.01	<0.0001	10.35	1	10.35	5.22	0.0364
C-Süre	76.56	1	76.56	26.10	0.0001	16.10	1	16.10	38.27	0.0001	51.37	1	51.37	25.89	0.0001
AB	-	-	-	-		3.71	1	3.71	8.83	0.0140	-	-	-		
AC	-	-	-	-		1.125E-0.04	1	1.125E-0.04	2.674E-0.04	0.4724	-	-	-		
BC	-	-	-	-		0.23	1	0.23	0.56	0.0006	-	-	-		
A ²	-	-	-	-		10.23	1	10.23	24.31	0.0008	-	-	-		
B ²	-	-	-	-		9.56	1	9.56	22.71	0.0006	-	-	-		
C ²	-	-	-	-		10.23	1	10.23	24.31		-	-	-		
Artık (residual)	46.93	16				4.21	10	0.42			31.74	16	1.95		
Toplam	329.52					106.05					196.14				
Adequate Precision	18.126					16.274					16.286				

6.2.1.2 KOI ve Renk Giderimi ve Optimizasyon

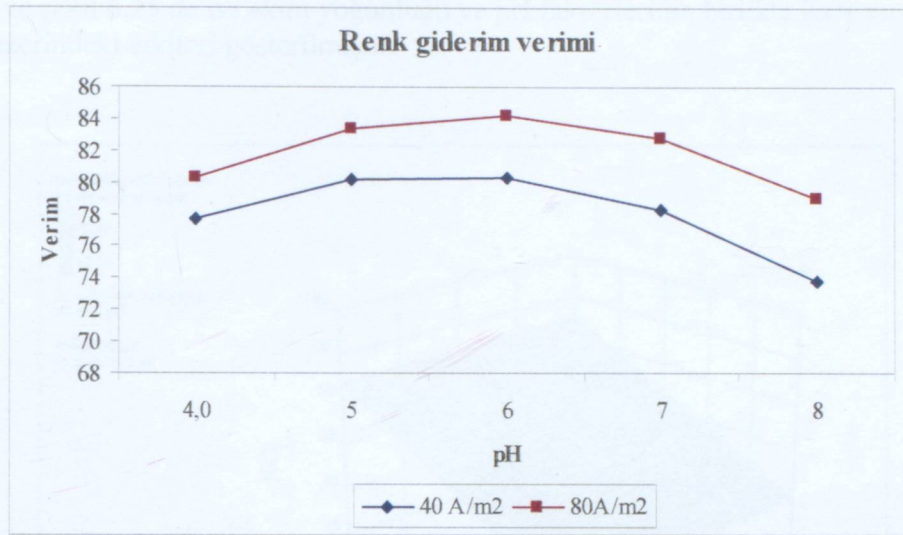
Akrilik iplik boya banyosu ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi optimizasyon için KOI ve renk parametreleri kullanılmıştır. Alüminyum elektrotlar için optimum işletme şartları $94,08 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğu, $\text{pH}=5,83$ 20 dakika reaksiyon süresi olarak elde edilmiştir. Bu şartlar altında KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %34,54 ve %83,92'dir. Demir elektrot için ise optimum işletme şartları $86,82 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}=6,69$ ve 20 dakika reaksiyon süresi olarak elde edilmiştir. Bu şartlar için KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %40,44 ve 95,02 dir

- **Başlangıç akım yoğunluğu ve başlangıç pH'nın etkisi**

40 A/m^2 ve 80 A/m^2 akım yoğunlukları için modelden elde edilen renk ve KOI giderim verimleri Al elektrotlar için Şekil 6.21 ve 6.22'de verilmiştir. Alüminyum elektrotlar ile yapılan deneyler sonucunda incelenen başlangıç pH'nın KOI giderim verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı buna karşılık renk gideriminin artan pH değerlerinden az da olsa etkilendiği görülmüştür. KOI açısından elde edilen bu sonuç akrilik boya banyo atıksuları ile elde edilen sonuca benzemektedir. Bununla birlikte metal kompleks boyarmaddelerin kullanıldığı yünlü boya banyo atıksularından rengin giderilmesinde $\text{pH}=6$ değerinin üzerine çıkıldıkça renk giderim veriminde azalma meydana gelmektedir.

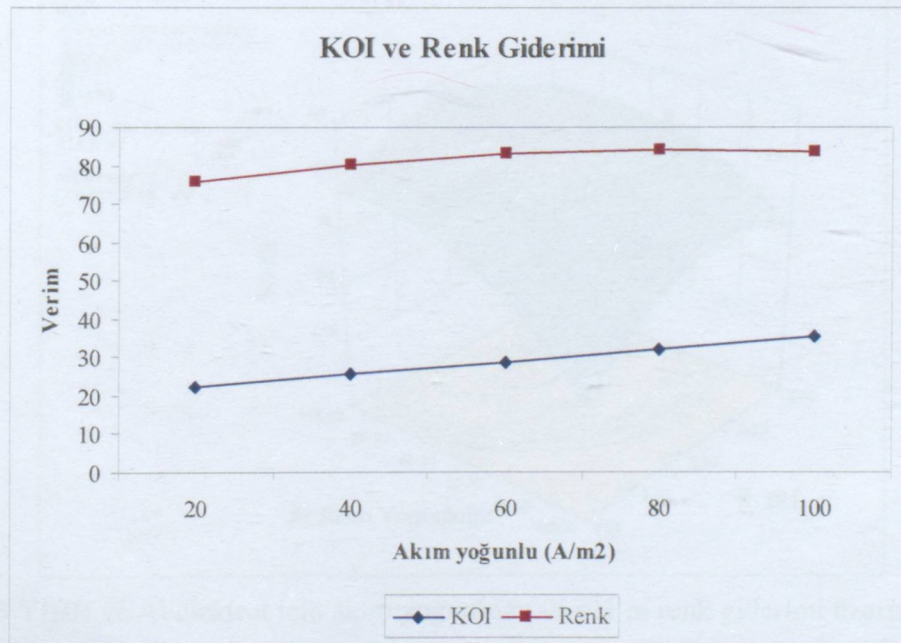


Şekil 6.21 YİBB ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi ($t=20 \text{ dk}$)



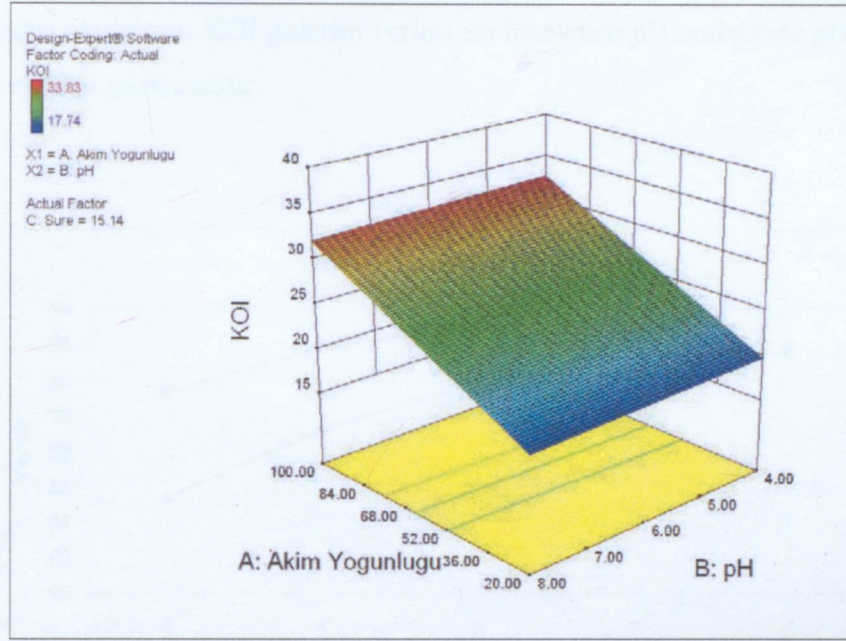
Şekil 6.22 YİBB ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi ($t=20$ dk)

Sabit pH ve süre faktörleri için akım yoğunluğundaki değişime bağlı renk ve KOI giderim verimleri Şekil 6.23'de gösterilmiştir. Akım yoğunluğunun 20 A/m^2 'den 100 A/m^2 'ye çıkarılması durumunda KOI giderim verimi %22,5'den %35,35'e çıkmıştır. Renk giderim veriminde ise %75,78'den %83,57'ye bir artış meydana gelmiştir.

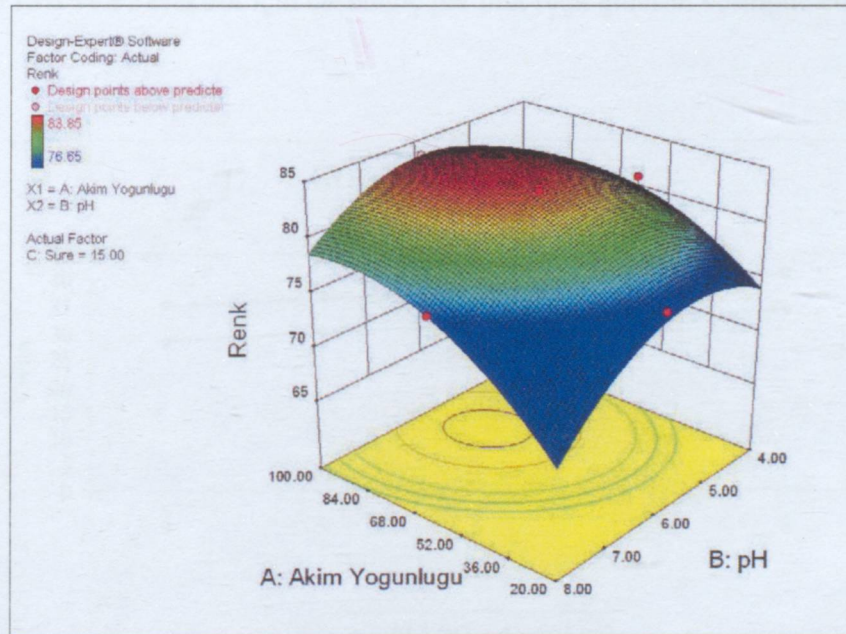


Şekil 6.23 YİBB ve Al elektrot için akım yoğunluğunun renk ve KOI giderim verimine etkisi ($t=20$ dk, $\text{pH}=6$)

Şekil 6.24 ve Şekil 6.25 de ise akım yoğunluğu ve pH faktörlerinin birlikte KOI ve renk giderimi üzerindeki etkileri gösterilmiştir.

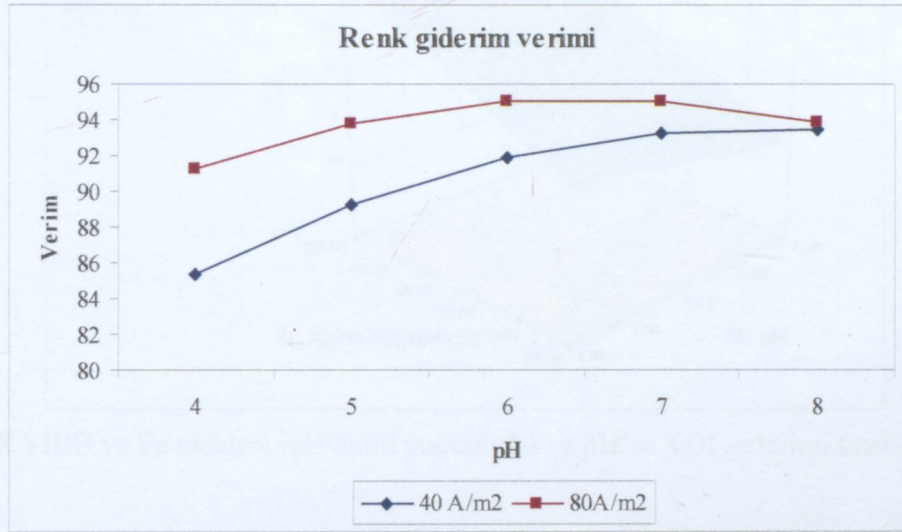


Şekil 6.24 YİBB ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın KOI giderimi üzerindeki etkisi

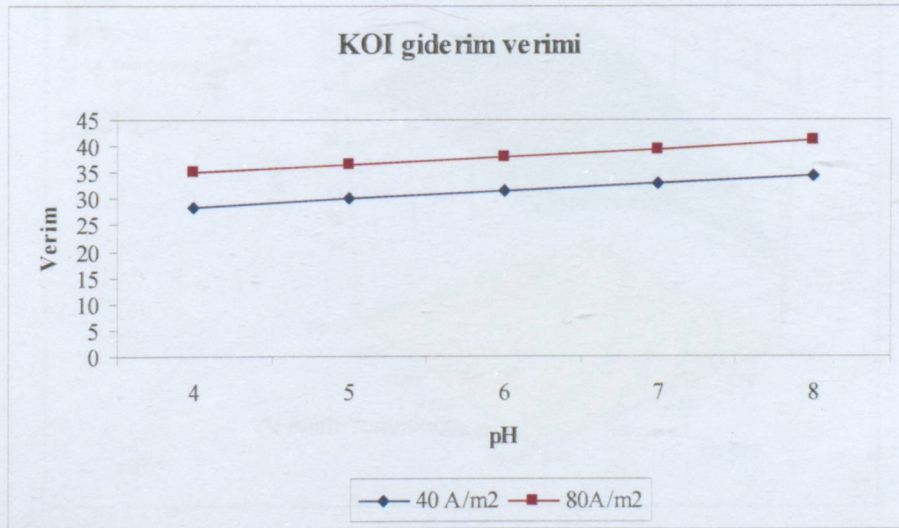


Şekil 6.25 YİBB ve Al elektrot için akım yoğunluğu ve pH'ın renk giderimi üzerindeki etkisi

Demir elektrotlar kullanıldığında 40 ve 80 A/m² akım yoğunlukları için CYM modelinden elde edilen Renk ve KOI giderim verimlerinin başlangıç pH'ına bağlı değişimi şekil 6 ve 6 da yer almaktadır. Renk giderim verimi pH artışına bağlı olarak artmış ve pH = 7-8 aralığında optimum düzeye ulaşmıştır. KOI giderim verimi ise incelenen pH aralığında pH artışına bağlı olarak artma eğilimi göstermiştir.

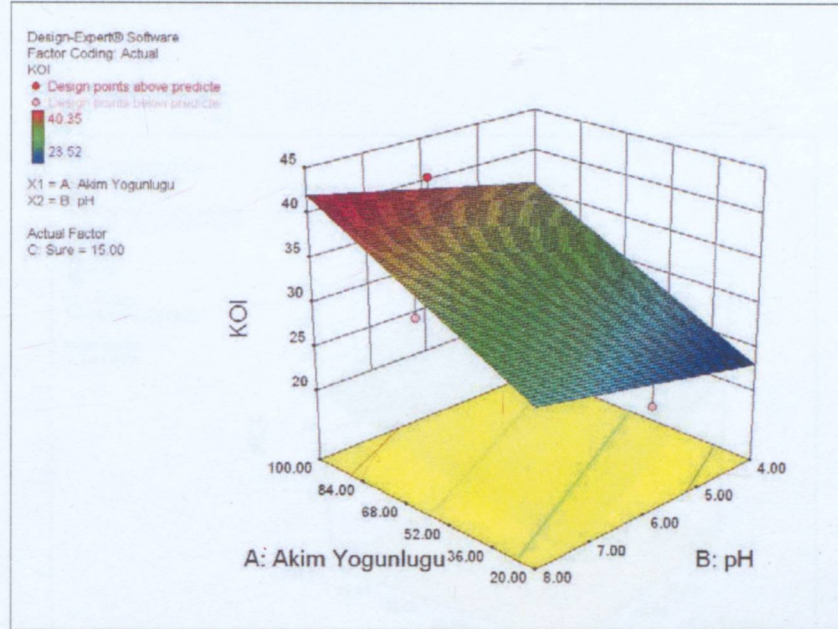


Şekil 6.26 YİBB ve Fe elektrot için başlangıç pH'ının renk giderim verimine etkisi (t=20 dk)

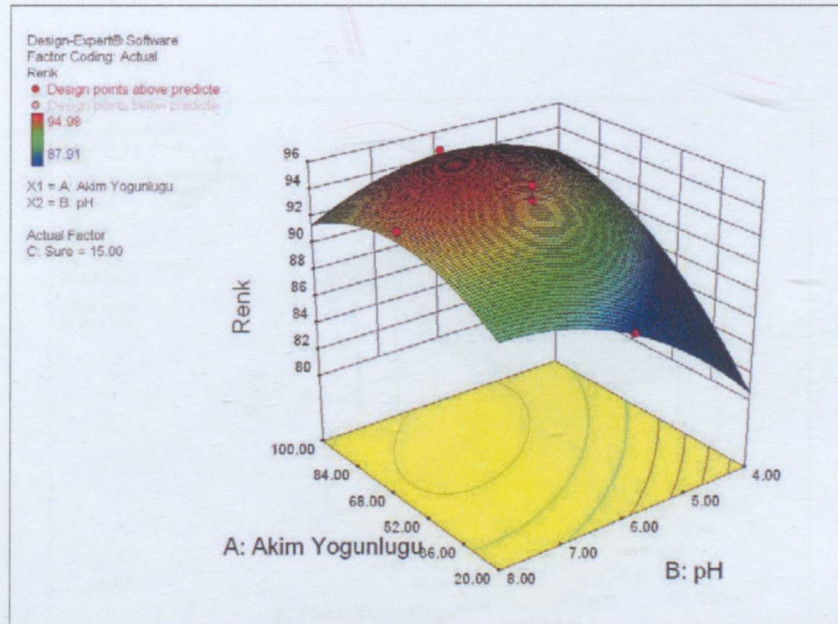


Şekil 6.27 YİBB ve Fe elektrot için başlangıç pH'ının KOI giderim verimine etkisi (t=15 dk)

Şekil 6.28 ve 6.29’da akım yoğunluğu ve pH faktörlerinin birlikte KOI ve renk giderimi üzerindeki etkisi gösterilmiştir.



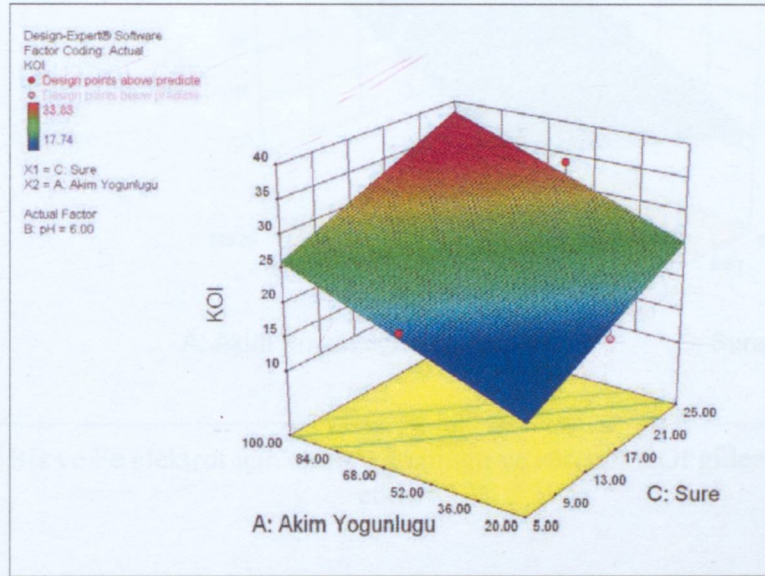
Şekil 6.28 YİBB ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH’ın KOI giderimi üzerindeki etkisi



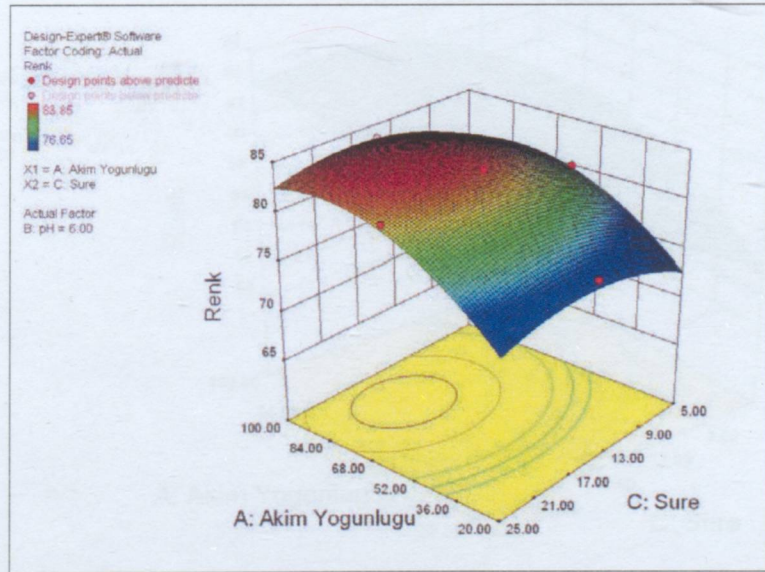
Şekil 6.29 YİBB ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve pH’ın Renk giderimi üzerindeki etkisi

- Başlangıç akım yoğunluğu ve sürenin etkisi

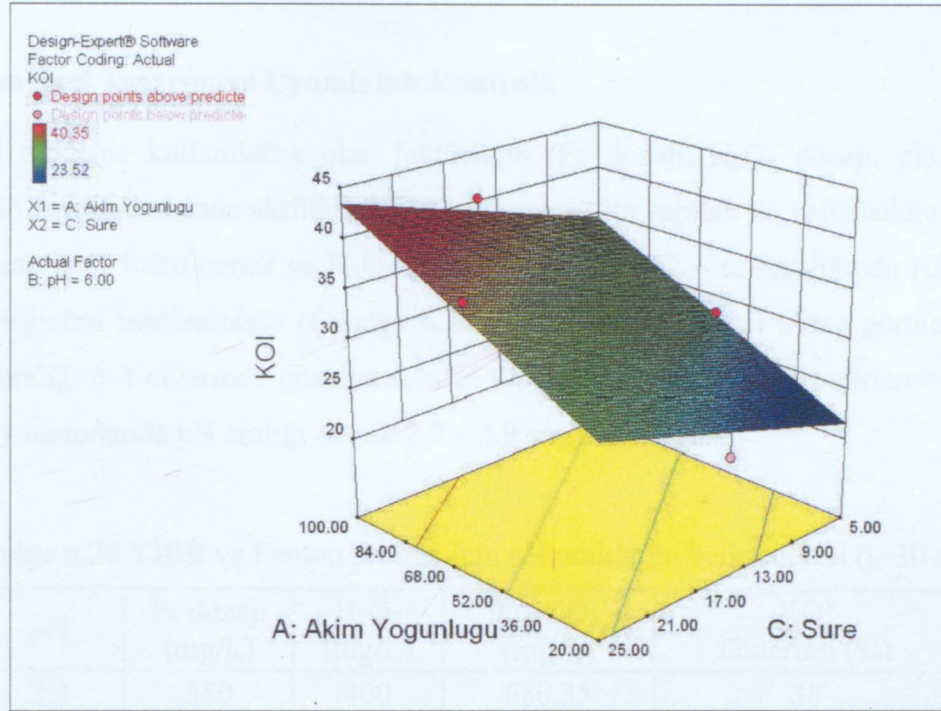
Aluminyum ve demir elektrotlar için akım yoğunluğu ve süre faktörlerinin birlikte renk ve KOI giderim verimleri üzerine etkileri Şekil 6.30– 6.33’de verilmiştir.



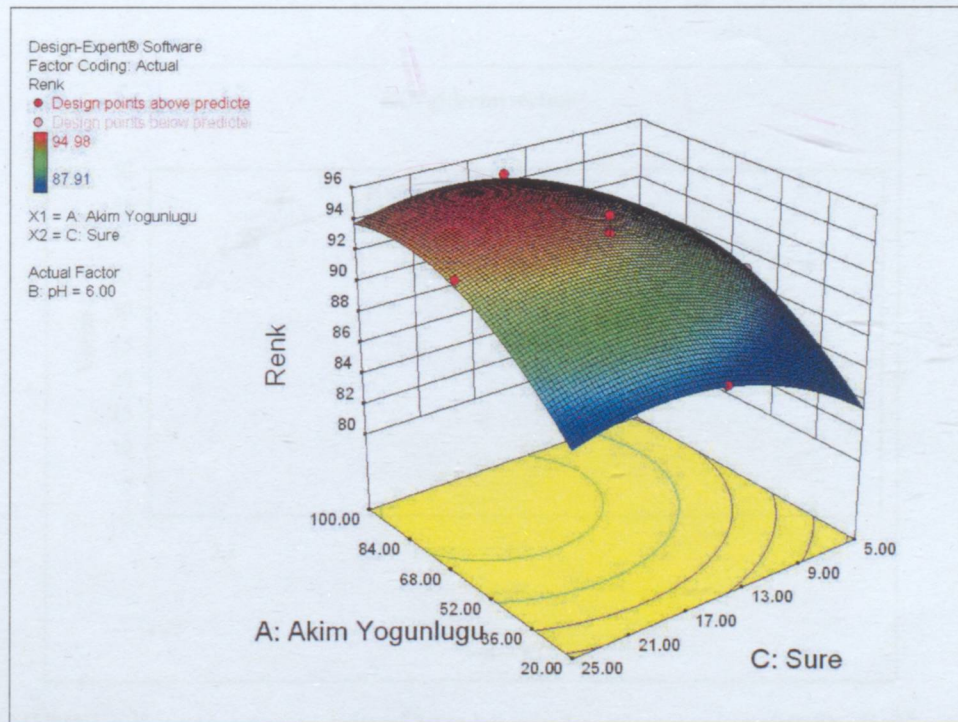
Şekil 6.30 YİBB ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi



Şekil 6.31 YİBB ve Al elektrot için Akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi



Şekil 6.32 YİBB ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve sürenin KOI giderimi üzerindeki etkisi



Şekil 6.33 YİBB ve Fe elektrot için akım yoğunluğu ve sürenin Renk giderimi üzerindeki etkisi

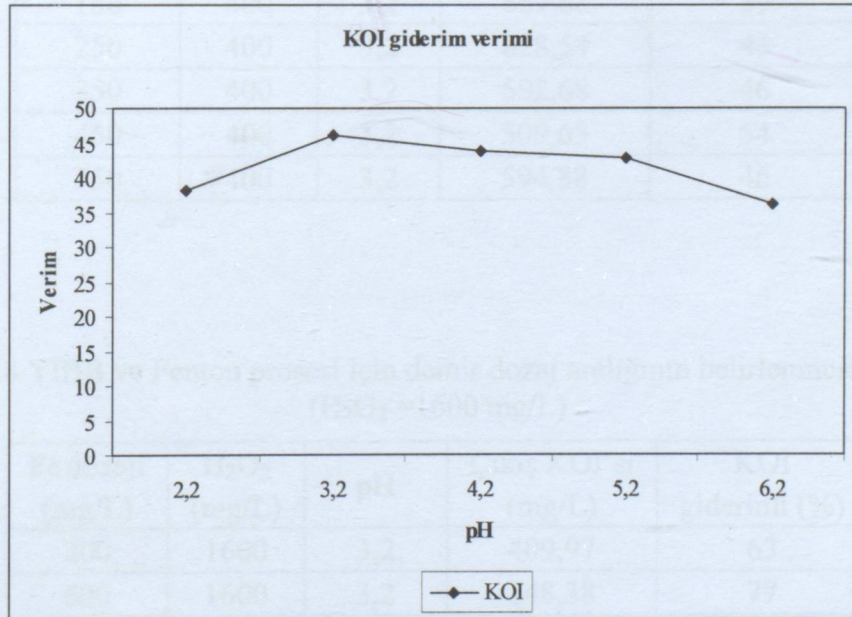
6.2.2 Fenton Deneyleri

6.2.2.1 Deneysel Tasarım ve Uyumluluk Kontrolü

İstatistiksel modelde kullanılacak olan faktörlerin (Fe dozajı, H_2O_2 dozajı, pH ve süre) seviyelerinin belirlenmesinde akrilik iplik boya banyosu ile yapılan ön çalışmalara benzer bir yöntem izlenmiştir. Sabit demir ve H_2O_2 dozajları için pH 2,2 – 6,2 aralığında KOI giderim veriminin değişimi incelenmiştir (Çizelge 6.26 ve Şekil 6.34). Şekil 6'dan görüleceği üzere uygun pH aralığı 3-4 civarında gözükmektedir. Optimum pH değerinin belirlenebilmesi için cevap yüzey metodunda pH aralığı olarak 2,7 – 3,9 seçilmiştir.

Çizelge 6.26 YİBB ve Fenton prosesi için pH aralığının belirlenmesi (t=30 dk)

pH	Fe dozajı (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	Çıkış KOI'si (mg/L)	KOI Giderimi (%)
2,2	350	400	680,35	38
3,2	350	400	592,68	46
4,2	350	400	618,75	44
5,2	350	400	628,15	43
6,2	350	400	701,47	36



Şekil 6.34 YİBB ve Fenton prosesi için pH aralığının belirlenmesi (t=30 dk, Fe^{2+} =400 mg/L, H_2O_2 = 400 mg/L)

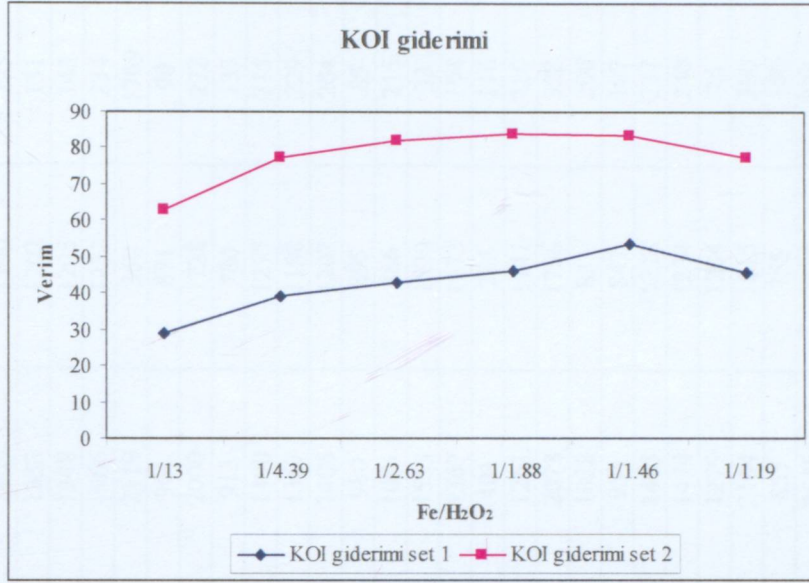
Ön çalışmada elde edilen optimum pH değeri ($\text{pH} = 3,2$) gözönünde bulundurularak modelde kullanılacak demir ve H_2O_2 dozaj aralıklarının belirlenmesi amacıyla akrilik boya banyo suları ile yapılan çalışmadaki gibi 2 set deney yürütülmüştür. İlk deney setinde 400 mg/L H_2O_2 miktarı sabit tutulmuş ve demir dozajı 50-550 mg/L aralığında değiştirilmiştir. En yüksek KOI giderimi %53,67 ile 450 mg/L demir dozajında gerçekleşmiştir. İkinci deney setinde ise daha yüksek dozajlar için elde edilecek KOI giderim verimleri incelenmiştir. Bu amaçla $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ molar oranı birinci deney seti ile aynı kalmak kaydıyla H_2O_2 ve demir dozajları arttırılmıştır. Elde edilen KOI giderim verimleri Çizelge 6.27 ve 6.28'de karşılaştırmalı olarak şekil 6 35'de verilmiştir. Kullanılan dozaj artışına bağlı KOI gideriminde önemli derecede yükselme görülmesi nedeniyle istatistiksel modele bağlı oluşturulan deney setlerinde yüksek H_2O_2 ve demir dozajları kullanılmıştır. AİBB ile karşılaştırma yapmak amacıyla model de kullanılan H_2O_2 aralığı 1200 – 2000 mg/L, demir dozajı ise 200 – 1400 mg/L olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.27 YİBB ve Fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi deney seti 1 ($\text{H}_2\text{O}_2 = 400$ mg/L)

Fe dozajı (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	pH	Çıkış KOI'si (mg/L)	KOI giderimi (%)
50	400	3,2	782,87	29
150	400	3,2	669,68	39
250	400	3,2	628,54	43
350	400	3,2	592,68	46
450	400	3,2	509,63	54
550	400	3,2	594,88	46

Çizelge 6.28 YİBB ve Fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi deney seti 2 ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1600$ mg/L)

Fe dozajı (mg/L)	H_2O_2 (mg/L)	pH	Çıkış KOI'si (mg/L)	KOI giderimi (%)
200	1600	3,2	409,97	63
600	1600	3,2	248,38	77
1000	1600	3,2	195,58	82
1400	1600	3,2	177,76	84
1800	1600	3,2	180,84	84
2000	1600	3,2	248,93	77



Şekil 6.35 YİBB ve Fenton prosesi için demir dozaj aralığının belirlenmesi ($t=30$ dk, $pH=3,2$)

Elde edilen veriler doğrultusunda yünlü iplik boya banyosu için istatistik programı kullanılarak oluşturulan deney seti, KOI, renk ve TOK giderim verimleri çizelge 6.29'da yer almaktadır.

Yün iplik boya banyosu ile yapılan Fenton deneylerinin sonuçları doğrultusunda KOI giderim verimini açıklayan modelin seçimi çizelge 6.30'da verilmiştir. Renk ve TOK giderimleri için istatistiksel açıdan sağlıklı modeller elde edilememiştir. Örneğin TOK için programın önerdiği en uygun model kuadratik model olup ayarlanmış ve kestirilmiş R^2 değerleri sırasıyla 0,7946 ve 0,4117 dir. Ayarlanmış ve kestirilmiş R^2 değerleri arasındaki farkın 0,2'den büyük olmaması istenmektedir. Aksi halde verilerin veya modelin kontrol edilmesi gerekebilmektedir (Design Expert 8). Bu nedenle Çizelge 6.29'da sadece KOI giderim modeline ait verilere yer verilmiş, Renk ve TOK giderim modelleri kullanılmamıştır.

Çizelge 6.29 VİRB ve Fenton prosesi için deney seti ve sonuçlar

Deney	Fe dozajı (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	Başlangıç pH'ı	Reaksiyon Süresi (dk)	KOI (%)	Renk (%)	TOK (%)	Toplam Kuru Çamur (mg/L)	İnorganik kısım (mg)	Organik Kısım (mg)
1	800	1600	3,3	30	79	-	69,63	1465	1190	275
2	800	1600	3,3	90	85	-	74,21	1333	1202	131
3	800	1600	3,3	90	85	-	74,69	1348	1205	143
4	1100	1800	3	120	87	-	76,23	1966	1732	234
5	1100	1800	3,6	120	88	-	79,66	2119	350	1769
6	500	1400	3	120	79	-	67,36	961	871	90
7	1100	1800	3,6	60	86	-	74,06	2000	1728	272
8	500	1400	3	60	79	-	69,70	913	780	133
9	800	2000	3,3	90	87	-	73,37	1490	1275	215
10	800	1600	3,3	90	86	-	75,42	1367	1138	229
11	800	1600	3,3	90	87	-	74,12	1406	1202	204
12	500	1800	3	60	77	--	65,54	980	895	85
13	500	1400	3,6	60	76	-	62,70	1081	866	215
14	800	1600	2,70	90	78	-	71,19	1553	1520	33
15	800	1600	3,3	90	87	-	72,98	1367	1173	194
16	200	1600	3,3	90	70	-	58,23	401	285	116
17	800	1600	3,90	90	78	--	70,33	1261	1141	120
18	1100	1400	3,60	60	86	-	71,54	2078	1756	322
19	500	1400	3,60	120	79	-	68,50	1033	833	200
20	500	1800	3,60	120	77	-	68,63	954	847	107
21	800	1200	3,3	90	86	-	69,38	1495	1218	277
22	800	1600	3,3	90	85	-	74,56	1474	1234	240
23	800	1600	3,3	150	91	-	79,88	1279	1204	76
24	1100	1400	3,60	120	87	-	72,46	2164	1815	350
25	500	1800	3,60	60	77	-	70,24	855	755	100
26	1400	1600	3,30	90	89	-	73,32	2646	2218	428
27	1100	1400	3	60	87	-	72,56	2061	1810	250
28	500	1800	3	120	79	-	71,97	893	775	118
29	1100	1800	3	60	88	-	76,63	1938	1704	234
30	1100	1400	3	120	89	-	73,72	2009	1721	287

Çizelge 6.30 YİBB ve Fenton prosesi için model seçiminde kullanılacak analizlerin istatistiksel sonuçları

Bağımlı Değişken	Kaynak	Ardaşık p-değeri	Uygunsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R ²	Kestirilmiş R ²
KOI	Lineer	0,0001	0,0045	0,6780	0,5965
	2FI	0,9999	0,0021	0,5800	0,5017
	Kuadratik	0,0001	0,0530	0,9004	0,7252
	Kübik	0,0284	0,3035	0,9663	0,5485
Renk	Lineer	-	-	-	-
	2FI	-	-	-	-
	Kuadratik	-	-	-	-
	Kübik	-	-	-	-
TOK	Lineer				
	2FI				
	Kuadratik				
	Kübik				

Kuadratik model için elde edilen regresyon katsayıları aşağıda verilmiştir.

$$\text{KOI giderimi (\%)} = -132.28764 + 0.035517 * \text{Fe dozajı} - 0.034112 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} + 135.80694 * \text{pH} + 0.029569 * \text{Sure} + 2.30208\text{E-}006 * \text{Fe dozajı} * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} + 1.21528\text{E-}003 * \text{Fe dozajı} * \text{pH} + 3.26389\text{E-}006 * \text{Fe dozajı} * \text{Sure} + 3.34375\text{E-}003 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} * \text{pH} - 1.98958\text{E-}005 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı} * \text{Sure} + 0.018849 * \text{pH} * \text{Sure} - 1.76215\text{E-}005 * \text{Fe dozajı}^2 - 7.07031\text{E-}006 * \text{H}_2\text{O}_2 \text{ Dozajı}^2 - 21.98264 * \text{pH}^2 - 8.85417\text{E-}005 * \text{Sure}^2 \quad (6)$$

Korelasyon sayıları belirlendikten sonra modelin uygunluğu için ANOVA varyans analizinde faydalanılmıştır. Çizelge 6.32 da KOI, giderimlerini gösteren kuadratik modele ait varyans analizi yer almaktadır. Varyans analizi incelendiğinde KOI, bağımlı değişkenleri için önerilen modellerin Prop >F değerlerinin <0,05 olduğu görülmektedir. Varyans analizinin dışında aynı zamanda ikinci bir kontrol için ön çalışmadan elde edilen veriler ile istatistik programından elde edilen cevaplar karşılaştırılmıştır. Çizelge 6.31’de bu karşılaştırma yer almaktadır.

Çizelge 6.31 YİBB ve Fenton prosesi için ön çalışma ve model verilerinin karşılaştırılması (pH=3, t = 30 dk KOI₀ =1100 mg/L)

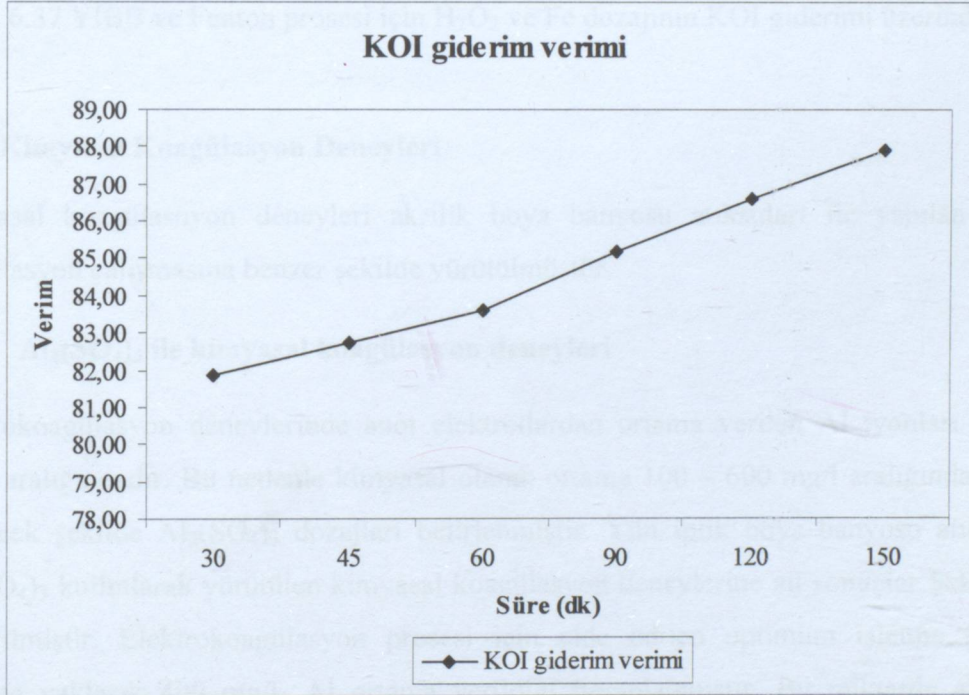
Fe ²⁺ Dozajı (mg/l)	H ₂ O ₂ dozajı mg/l	KOI giderimi % (ön çalışma)	KOI giderimi % (Model)	Renk giderimi % (ön çalışma)	Renk giderimi % (model)
600	1600	77	79	-	-
1000	1600	82	85	-	-
1400	1600	84	85	-	-

Çizelge 6.32 YİBB ve Fenton prosesi için KOI, Renk ve TOK giderim modellerinin varyans analizi

[illegible]

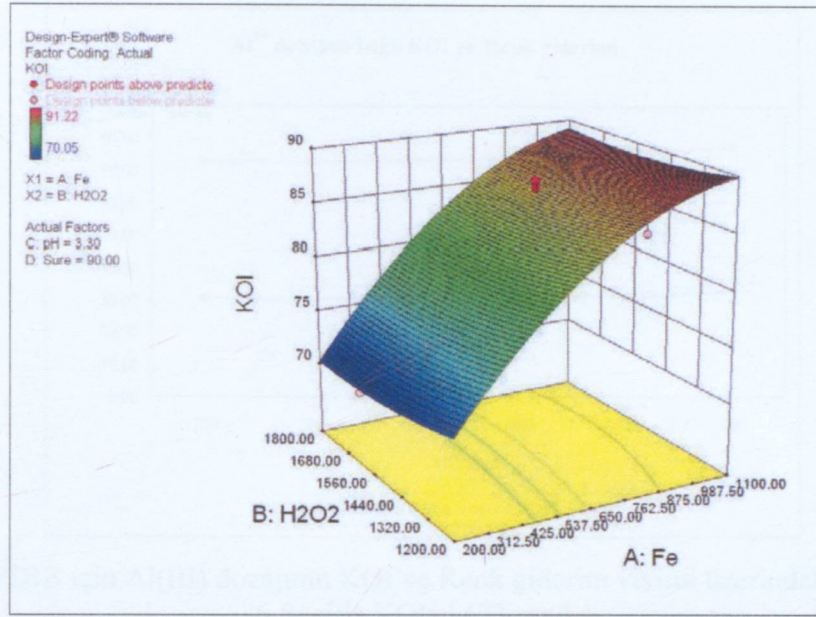
6.2.2.2 KOI ve Renk Giderimi ve Optimizasyon

Faktörlerin optimizasyonu için Design-Expert istatistik programında optimizasyon şartları tanımlanmıştır. Bunun için istatistik programında Fe dozajı, H_2O_2 dozajı ve süre faktörleri için minimizasyon, KOI bağımlı değişkeni (cevap) için maksimizasyon seçenekleri işaretlenmiştir. pH değeri ise çalışma aralığı ($pH=2.8-3.6$) olarak seçilmiştir. Buna göre $pH=3.10$ için 30 dk reaksiyon süresi, 712 mg/L Fe dozajı ve 1200 mg/L H_2O_2 dozajı için %82,04 KOI giderimi verimi elde edilmektedir. Optimum pH, demir ve H_2O_2 dozajları için istatistiksel program ile elde edilen zamana bağlı KOI giderim verimi Şekil 6.36'da verilmiştir.



Şekil 6.36 YİBB ve Fenton prosesi için Zamana bağlı KOI giderim verimi ($pH=3.10$, $H_2O_2 = 1200$ mg/L, $Fe = 700$ mg/L)

Şekil 6.37 de H_2O_2 ve Fe dozajlarının KOI giderim verimleri üzerindeki etkisi yer almaktadır. AİBB ile karşılaştırıldığında YİBB atıksularında KOI daha yüksek KOI giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu durum boya banyosunda kullanılan asit türlerinin ve kimyasallara bağlıdır.



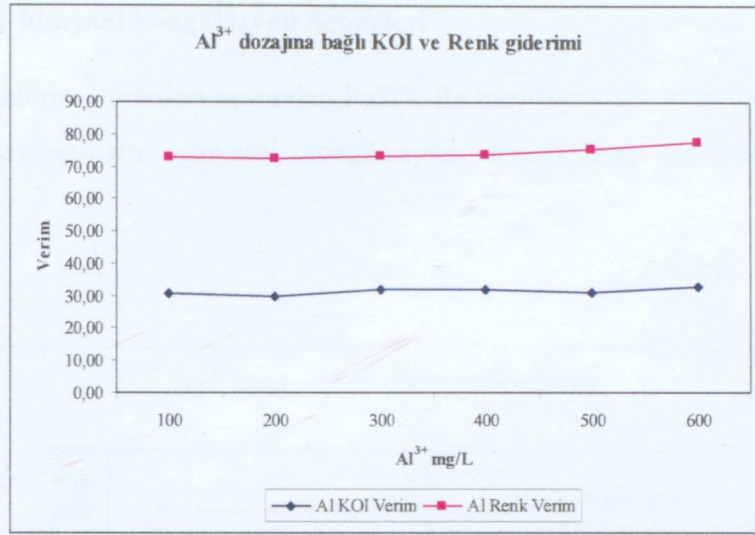
Şekil 6.37 YİBB ve Fenton prosesi için H_2O_2 ve Fe dozajının KOI giderimi üzerindeki etkisi

6.2.3 Kimyasal Koagülasyon Deneyleri

Kimyasal koagülasyon deneyleri akrilik boya banyosu atıksuları ile yapılan kimyasal koagülasyon çalışmasına benzer şekilde yürütülmüştür.

- $Al_2(SO_4)_3$ ile kimyasal koagülasyon deneyleri

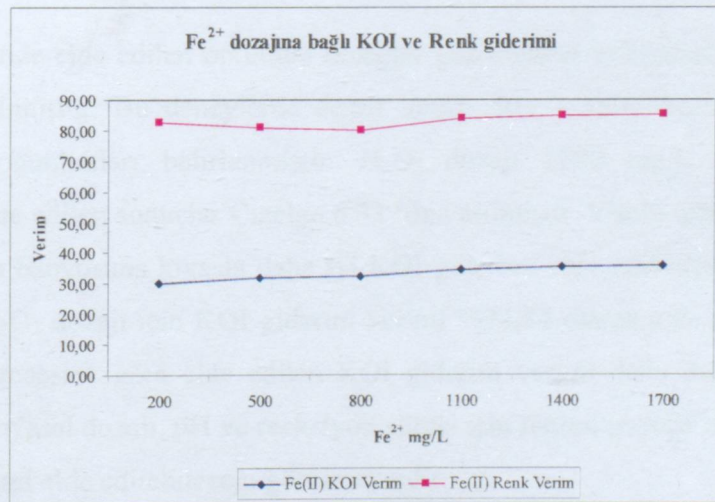
Elektrokoagülasyon deneylerinde anot elektrotlardan ortama verilen Al iyonları 80 – 680 mg/L aralığındadır. Bu nedenle kimyasal olarak ortama 100 – 600 mg/l aralığında Al iyonu verilecek şekilde $Al_2(SO_4)_3$ dozajları belirlenmiştir. Yün iplik boya banyosu atıksuları ve $Al_2(SO_4)_3$ kullanılarak yürütülen kimyasal koagülasyon deneylerine ait sonuçlar Şekil 6.38’de gösterilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesi için elde edilen optimum işletme şartlarında anotdan yaklaşık 400 mg/L Al ortama verildiği hesaplanmıştır. Bu miktarda alüminyum iyonunun kimyasal olarak ortama verilmesi durumunda elde edilen KOI ve renk giderim verimleri sırasıyla %31,91 ve %73,87 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.38 YİBB için Al(III) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 6,5, giriş KOI=1473 mg/L)

- **FeSO₄ ile kimyasal koagülasyon deneyleri**

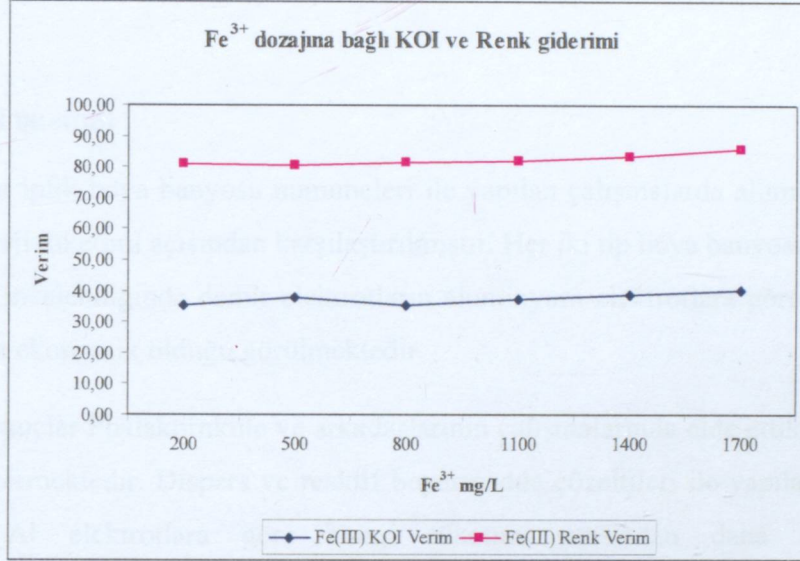
Elektrokoagülasyon deneylerinde anot elektrotlardan ortama verilen Fe²⁺ iyonları 250 – 1200 mg/L, Fenton deneylerinde ise 200-1400 mg/L aralığındadır. Bu nedenle kimyasal olarak ortama 200 – 1700 mg/L aralığında Fe iyonu verilecek şekilde FeSO₄ dozajları belirlenmiştir. FeSO₄ kullanılarak gerçekleştirilen KK deneyleri için elde edilen Renk ve KOI giderimleri Şekil 6.39’da yer almaktadır.



Şekil 6.39 YİBB için Fe(II) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 9, giriş KOI=1473 mg/L)

- **FeCl₃ ile kimyaal koagölasyon deneyleri**

Renk ve KOI giderim verimleri açısından FeSO₄ ile karşılaştırmak amacıyla aynı dozajlarda FeCl₃ ile gerçekleştirilen kimyasal koagölasyon deneylerinin sonuçları Şekil 6.40'da gösterilmiştir.



Şekil 6.40 YİBB için Fe(III) dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 7,5, giriş KOI=1473 mg/L)

6.2.4 Elektrofenton Deneyleri

Fenton deneylerinde elde edilen optimum dozajlar göz önünde bulundurularak elektrofenton deneyleri yürütülmüştür. Bu deneylerde demir dozajı 400 – 1600 mg/L aralığında olacak şekilde akım yoğunlukları belirlenmiştir. H₂O₂ dozajı 1200 mg/L pH = 3,3 olarak ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.33 'de verilmiştir. Yünlü iplik boya banyosunda akrilik iplik boya banyosuna kıyasla daha iyi KOI giderimi elde edilmiştir. 800 mg/L demir ve 1200 mg/L H₂O₂ dozajı için KOI giderim verimi %74,84 olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte fenton prosesine göre elde edilen KOI giderim verimi daha düşüktür. İstatistiksel modelde aynı kimyasal dozajı, pH ve reaksiyon süresi için fenton prosesi ile %83,55 oranında KOI giderim verimi elde edilebileceği görülmektedir.

Çizelge 6.33 YİBB ve elektrofenton prosesi için Fe dozajının KOI ve Renk giderim verimi üzerindeki etkisi (pH = 3,3, giriş KOI=1040 mg/L t=30 dk)

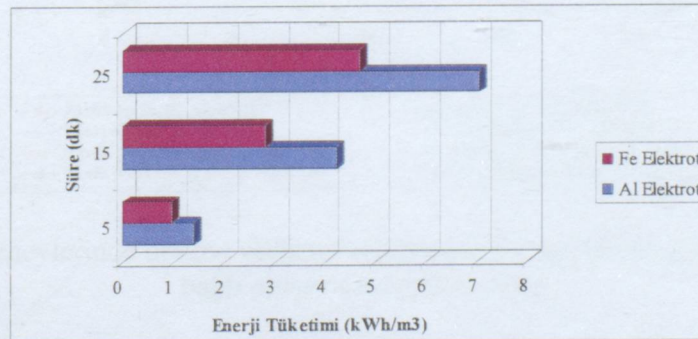
Fe ²⁺ mg/L	H ₂ O ₂ mg/L	KOI giderim verimi %	Renk Giderim verimi %	TOK giderim verimi %
400	1200	67	85	48
800	1200	75	96	55
1200	1200	74	95	53
1600	1200	77	97	65

6.3 Enerji Tüketimi

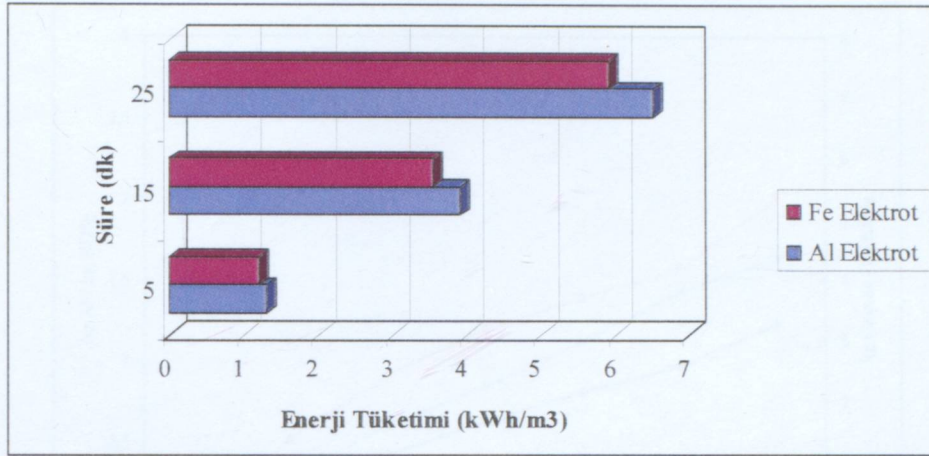
Akrilik ve yün iplik boya banyosu numuneleri ile yapılan çalışmalarda alüminyum ve demir elektrotlar enerji tüketimi açısından karşılaştırılmıştır. Her iki tip boya banyosu için Şekil 6.41 ve Şekil 6.42 incelendiğinde demir elektrotların alüminyum elektrotlara göre enerji tüketimi açısından daha ekonomik olduğu görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar Phalakornkule ve arkadaşlarının çalışmalarında elde ettikleri sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Dispers ve reaktif boyarmadde çözeltileri ile yapılan çalışmada Fe elektrotların Al elektrotlara göre enerji tüketimi açısından daha uygun olduğu belirtilmektedir.(Phalakornkule vd 2010).

Tekstil atıksuları ile yapılan ve elektrokoagülasyon prosesinin ekonomik değerlendirmesini içeren bir başka çalışmada da Fe elektrotların alüminyum elektrotlara göre daha ekonomik olduğuna işaret edilmektedir. 30 A/m² akım yoğunluğu ve 15 dakika reaksiyon süresi ve MP-P bağlantısı için Al ve Fe elektrotlar için enerji tüketimleri sırasıyla 0,72 kWh/m³ ve 0,68 kWh/m³ olarak elde edilmiştir. (Koby vd. 2007)



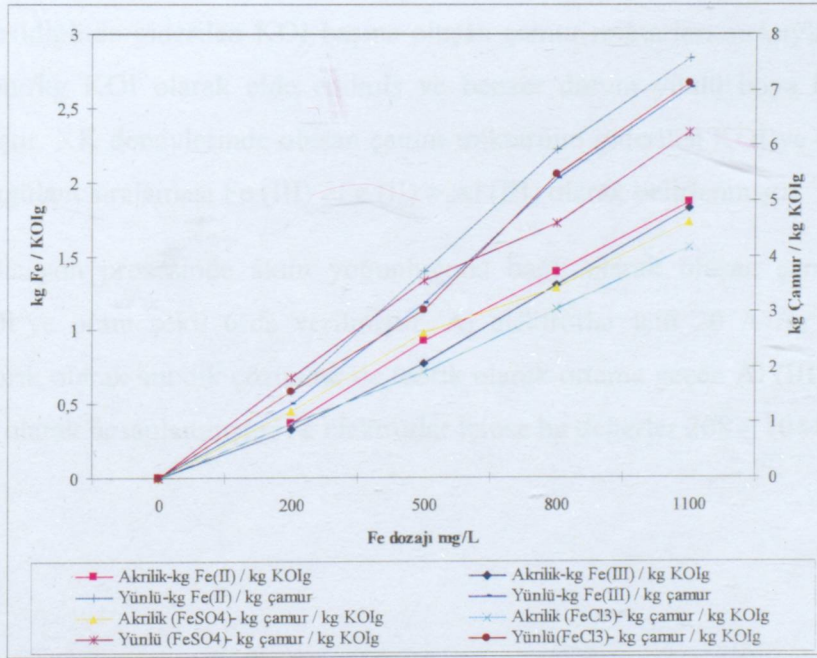
Şekil 6.41 AİBB ve farklı elektrotlar için enerji tüketimi (Akım yoğunluğu:60 A/m², pH=6,3)



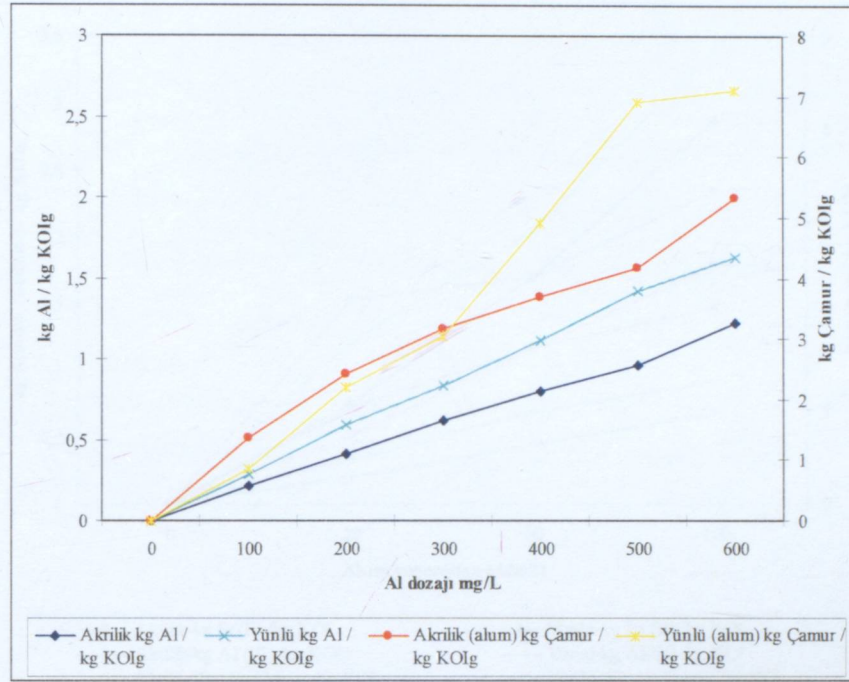
Şekil 6.42 YİBB ve farklı elektrotlar için enerji tüketimi (Akım yoğunluğu:60 A/m², pH=6,3)

6.4 Çamur Oluşumu

Kimyasal koagülasyon deneyleri sonucunda oluşan çamur ve koagülant dozlarının giderilen KOI'ye oranı şekil 6.43 ve 6.44'de verilmiştir.



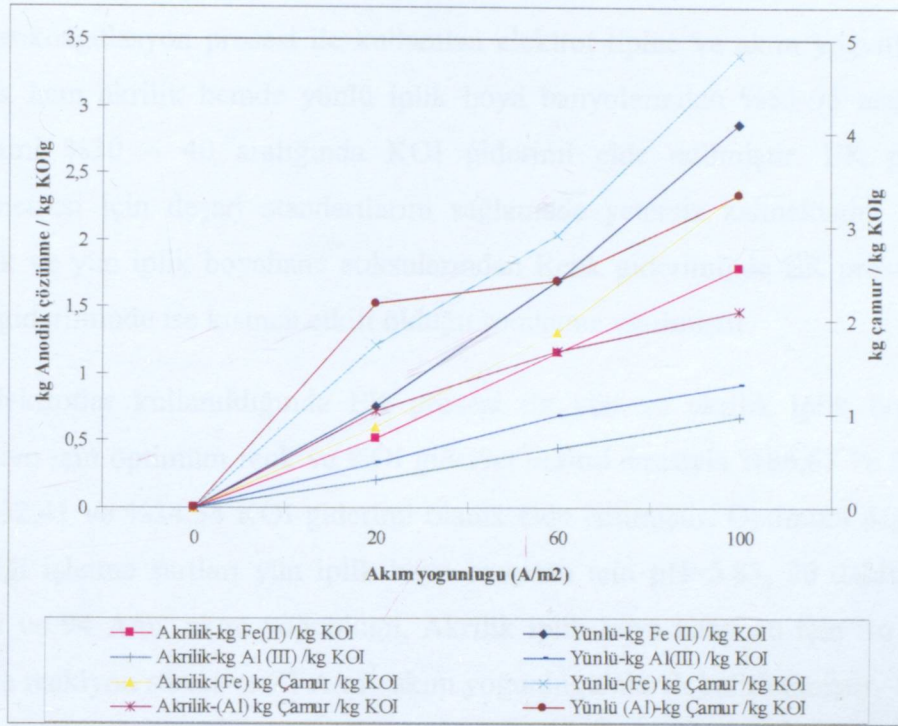
Şekil 6.43 KK deneylerinde ortama verilen Fe(II) ve Fe(III) miktarları için giderilen KOI'ye bağlı oluşan çamur miktarları



Şekil 6.44 KK deneylerinde ortama verilen Al (III) miktarı için giderilen KOI'ye bağlı çamur oluşumu

Akriklik boya banyosu ile yapılan çalışmada ortama kimyasal olarak 200 mg/L Al(III), Fe(II) ve Fe(III) verildiğinde giderilen KOI başına oluşan çamur miktarları sırasıyla 2.43, 1.20 ve 0.97 kg çamur/kg KOI olarak elde edilmiş ve benzer durum yünlü boya banyosu içinde gözlemlenmiştir. KK deneylerinde oluşan çamur miktarının giderilen KOI'ye oranı açısından en uygun koagülant sıralaması Fe (III) > Fe (II) > Al (III) olarak belirlenmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesinde akım yoğunluğuna bağlı olarak oluşan çamur miktarı ve giderilen KOI'ye oranı şekil 6'da verilmiştir. Al elektrotlar için 20 A /m² ve 100 A/m² aralığında teorik olarak anodik çözünme ile teorik olarak ortama geçen Al (III) iyonu miktarı 68 -340 mg/l olarak hesaplanmıştır. Fe elektrotlar içinse bu değerler 208 – 1044 mg/L'dir.



Şekil 6.45 EK proesesi ve oluşan çamur miktarları

AİBB ve YİBB ile yapılan KK, Fenton ve EK deneyleri sonucunda oluşan çamur miktarlarının karşılaştırması Çizelge 6.34 ve 6.35'te yer almaktadır. Tablolar incelendiğinde En az çamurun EF prosesinde oluştuğu görülmektedir. Oksidasyon ile organik maddelerin giderilmesi sonucunda daha stabil ve az miktarda çamur oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 6.34 AİBB için çamur oluşumunun KK, Fenton ve EF prosesleri için karşılaştırılması

Proses	Fe ²⁺ mg/L	H ₂ O ₂ mg/L	pH	Süre dk	Çamur (organik) %	Çamur (inorganik) %	kg çamur / kg KOİ
KK	800	-	9	33 dk	34,36	65,65	3,44
Fenton	800	1200	3	30 dk	27,47	72,53	1,60
EF	800	1200	3	30 dk	24,99	78,08	1,04

Çizelge 6.35 YİBB için çamur oluşumunun KK, Fenton ve EF prosesleri için karşılaştırılması

Proses	Fe ²⁺ mg/L	H ₂ O ₂ mg/L	pH	Süre dk	Çamur (organik) %	Çamur (inorganik) %	kg çamur /kg KOİ
KK	800	-	9	33 dk	35,90	64,10	4,51
Fenton	800	1200	3	30 dk	22,75	77,25	1,62
EF	800	1200	3	30 dk	15,40	84,60	1,52

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

- Elektrokoagülasyon prosesi ile kullanılan elektrot tipine ve akım yoğunluğuna bağlı olarak hem akrilik hemde yünlü iplik boya banyolarından %85-95 aralığında renk giderimi %30 – 40 aralığında KOI giderimi elde edilmiştir. EK prosesi KOI parametresi için deşarj standartlarını sağlamada yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle akrilik ve yün iplik boyahane atıksularından Renk gideriminde EK prosesinin etkili, KOI gideriminde ise kısmen etkili olduğu sonucuna varılmıştır.
- Al elektrotlar kullanıldığında EK prosesi ile yün ve akrilik iplik boya banyosu atıksuyu için optimum renk ve KOI giderim verimi sırasıyla %86,67 ve %83,92 renk ve %32,41 ve %34,54 KOI giderimi olarak elde edilmiştir. Optimum değerlerin elde edildiği işletme şartları yün iplik boya banyosu için pH=5.83, 20 dakika reaksiyon süresi ve 94 A/m² akım yoğunluğu, Akrilik iplik boya banyosu için ise pH=5.2, 15 dakika reaksiyon süresi ve 73 A/m² akım yoğunluğu olarak belirlenmiştir.
- Fe elektrotlar kullanıldığında yün ve akrilik iplik boya banyosu atıksuları için EK prosesi ile sırasıyla %96,67 ve %95,02 renk giderimi, %36,90 ve %40,44 KOI giderimi sağlanmıştır. Optimum renk ve KOI giderim verimi yün iplik boya banyosu için pH=6,69, 20 dakika reaksiyon süresi ve 86,82 A/m² akım yoğunluğunda, Akrilik iplik boya banyosu için ise pH=6,93 15 dakika reaksiyon süresi ve 64,21 A/m² akım yoğunluğunda elde edilmiştir.
- Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan elektrotlar karşılaştırıldığında Fe elektrotların Al elektrotlara oranla daha iyi renk giderimi sağladığı ve daha az enerji tükettiği görülmüştür. Ayrıca Fe elektrotlar için daha düşük kg çamur/kg KOI_{giderilen} oranı elde edilmiştir. Diğer taraftan Fe formlarının Al formlarına oranla çevre sağlığı açısından daha zararsız olması Fe elektrotların bu tür proseslerde tercih edilmesi için bir diğer sebebi oluşturmaktadır.
- KK prosesi ile EK prosesine benzer KOI giderim verimleri elde edilmiştir. Boya banyosu ve koagülant tipine bağlı olarak % 30 – 42 aralığında KOI giderimi %75 – 88 aralığında renk giderimi gözlemlenmiştir. KK prosesi için optimum koagülant dozajları FeCl₃ ve FeSO₄ için 200 mg/L Fe³⁺ ve 200 mg/L Fe²⁺, Alum için ise 100 mg/L Al³⁺ olarak belirlenmiştir. EK ve KK prosesleri partikül formundaki kirleticilerin üzerinde etkili olmasına karşılık boyabanyolarındaki kirletici türünün çözünmüş formda olması KOI giderim verimini sınırlamıştır.

- Fenton prosesi ile KK ve EK proseslerine göre daha yüksek KOI giderim verimleri elde edilmiştir. Fenton prosesinde elde edilen giderim verimleri ile KOI parametresi açısından deşarj limitlerinin altına rahatlıkla inilebilmektedir. Bu durum fenton prosesinin sahip olduğu koagülasyon mekanizmasından farklı olarak aynı zamanda OH radikallerine bağlı yüksek oksidasyon kapasitesine dayanmaktadır. Bu nedenle akrilik ve yünlü iplik boyahane atıksularının arıtılmasında Fenton tipi ileri oksidasyon proseslerinin daha etkili olacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte deneysel çalışmalarda yüksek Fe^{2+} dozajlarına çıkılması (700 mg/L gibi) gerekmiştir.
- Yün iplik boya banyosu ile yapılan çalışmalarda 712 mg/L Fe^{2+} ve 1200 mg/L H_2O_2 dozajı için 30 dakika reaksiyon süresinde elde edilen KOI giderim verimi %82'dir. Optimum pH değeri ise pH=3,10 olarak belirlenmiştir. Akrilik iplik boya banyosunda ise 754 mg/L Fe^{2+} ve 1200 mg/L dozajları için 61 dakikalık reaksiyon süresinde %73,88 KOI ve %97,27 renk giderimi elde edilmiştir. Bu değerler için optimum pH ise pH= 3 olarak gözlemlenmiştir. Giderim verimleri arasındaki bu farkın oluşmasında ve yüksek demir dozajlarına çıkılmasında boya banyosunda kullanılan asit türünün ve kullanılan yardımcı kimyasalların farklılığının etkili olduğu düşünülmektedir.
- EF prosesinde Fenton prosesine göre daha yüksek KOI giderimi beklenmesine karşılık Fenton deneylerine benzer KOI ve renk giderim verimleri elde edilmiştir. Bu durumun nedeni EF prosesi ile teorik olarak ortama verilmesi düşünülen Fe^{2+} miktarının akım verimliliğine bağlı olarak biraz daha düşük olması ve elektrokimyasal olarak zamana yayılarak verilmesi olabilir. Bununla birlikte EF prosesi ile oluşan çamur miktarının EK ve Fenton proseslerine göre azaldığı görülmüştür.
- Fenton ve EF prosesleri astıksu tipi açısından konulan deşarj limitlerini (İSKİ KOI<600 mg/L) sağlamaktadır. Alıcı ortam Su kirliliği ve Kontrolü yönetmeliği limitlerini sağlamak açısından uygulanmış olan yöntemler biyolojik arıtma yöntemleri ile entegre edilebilir veya ileri oksidasyon yöntemleri kademeli olarak uygulanabilir. Ayrıca Photo -Fenton ve EF proseslerinin detaylı olarak incelenmesi daha düşük maliyetler ile yüksek verim elde edilmesinde açısından da yararlı olabilir.

KAYNAKLAR

- Alaton İ.A. ve Teksoy S., (2007), "Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity", *Dyes and Pigments*, 73:31-39
- Alaton İ.A., Türeli G. ve Hanci T.Ö., (2009), "Treatment of azo dye production wastewaters using photo-fenton-like advanced oxidation process: optimization by response surface methodology", *Journal of Photochemistry and Photobiology, Chemistry* 202:142-153
- Anastasios S., Konstantinos M., Ulrich N., Konstantinos F. ve Anastasios V., (2005), "Evaluation of a novel electrochemical pilot plant process for azodyes removal from textile wastewater", *Chem. Eng. J.*, 111:63-70
- Avlonitis S.A., Poullos I., Sotiriou D., Pappas M. ve Moutesidis K., (2008), "Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration", *Desalination*, 221:259-267
- Azbar N., Yonar T. ve Kestioğlu K., (2004), "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent", *Chemosphere* 55:35-43
- Baban A., Yediler A., Lienert D., Kemerdere N. ve Kettrup A., (2003), "Ozonation of high strength segregated effluents from a wollen textile dyeing and finishing plant", *Dye and pigments*, 58:93-98
- Balasubramanian N., Mohan N. ve Basha C.A., (2007), "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse", *Journals of hazardous materials*, 147:644-651
- Başıbüyük M., Yüceer A. ve Yılmaz T., (1998), "Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler", *Kayseri I. Atıksu sempozyumu*, Kayseri 82-86
- Bes-Piá, A., Mendosa-Roca J.A., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar A. ve Iborra-Clar M.I., (2002), "Reuse of wastewater of textile industry after its treatment with a combination physico-chemical treatment and membrane Technologies", *Desalination*, 149:169-174
- Bes-Piá, A., Mendosa-Roca J.A., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar A., Iborra-Clar M.I. ve Cuartas-Urbe, B., (2005), "Nanofiltration of textile industry wastewater using physico-chemical process as a pretreatment", *Desalination*, 178:343-349
- Bishop D.F., (1968), "Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Wastewaters", *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 7:1110-1170
- BM, (2006), *Human Development Report*, United Nations Development Programme
- Bigda R.J., (1995) "Considers Fenton's chemistry for wastewater treatment", *Chem. Eng. Prog.*, 12:62-66
- Brillas E. ve Martinez C.A., (2009), "Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrocoagulation Methods : A General Review",

- Can O.T., Kobya M., Demirbaş E. ve Bayramoğlu M., (2006), "Treatment of textile wastewater by combined electrocoagulation", *Chemosphere*, 62:181-187
- Chaudhari S. ve Tantak N.P., (2006), "Degradation of azo dyes by sequential fenton oxidation and aerobic biological treatment", *Journals of Hazardous Materials*, B136:698-705
- Chen X., Chen G. ve Yue P.L., (2000), "Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation", *Separation Purification Technology*, 19:65-76
- Chen G., (2004), "Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment", *Separation and Purification Technology*, 38:11-41
- Christie, R.M., (2007), *Environmental aspects of textile dying*, Woodhead publishing limited, Cambridge
- Çınar Ö., Yaşar S., Kertmen M., Demiröz K., Yiğit A.Ö. ve Kitis M., (2008), "Effect of cycle on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor", *Process Safety and Environment Protection* 86:455-460
- Daneshvar N., Oladegaragoze A. ve Djafarzadeh A., (2006a), "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation an investigation of the effect of operational parameters" *Journal of Hazardous Materials*, B129:116-122
- Daneshvar N., Khataee A.R. ve Djafarzadeh N., (2006b), "The use of artificial neural Networks for modelling of decolorization of textile dye solution containing C.I. Basic yellow 28 by electrocoagulation process", *Journal of Hazardous Material*, B137:1788-1795
- Diaz C.B., Hernandez I.L., Morales G.R., Bilyeu B. ve Urena-Nunez F., (2009), "Influence of the anodic material on electrocoagulation performance", *Chemical Engineering Journal*, 148:97-105
- Dilek F.B., Şahinkaya E., Uzal N. ve Yetis U., (2008), "Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse", *Journals of hazardous materials*, 153:1142-1148
- Eyvaz M., Kıraroğlu M., Aktaş T.S. ve Yüksel E., (2009), "The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 153:16-22
- Elefsiniotis P., Fongsatitkul P., Yamasmit A. ve Yamasmit N., (2004), "Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat wastewater from a textile industry", *Biochemical Engineering Journal*, 21:213-220
- Fernandes A., Morao A., Magrinho M., Lopes A. ve Goncalves I., (2004), "Electrochemical degradation of C.I. acid orange 7", *Dyes and pigments*, 61:287-296
- Gupta V.K. ve Suhas, (2009), "Application of low-cost adsorbents for dye removal- A review", *Journal of environmental management*, 90:2313-2342
- Gourich B., Merzouk B., Seki A., Madani K., Vial Ch. ve Barkaoui M., (2009), "Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process", *Chemical Engineering Journal*, 149:207-214

- Huang Y.H., Lu M.C. ve Ting W.P., (2008), "The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of Benzene Sulfonic Acid", *Journal of Hazardous Materials*, 156, 421-427
- İlhan F., Kurt U., Apaydın Ö. ve Gönüllü M.T., (2008), "Treatment of leachate by electrocoagulation using Aluminium and Iron Electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 154:381-389
- İrdemez Ş., Demircioğlu N. ve Yıldız Y.Ş., (2006), "The Effects of pH on Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation with Iron Plate Electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, B137:1231-1235
- İsmail F., Bouasla C. ve Samar M.H., (2010), "Degradation Violet 6B Dye by the Fenton Process", *Desalination* 254:35-41
- Kang Y.W., Hwang K.Y. ve Cho M.J., (1999), "Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen test", *Wat.Res.*, 33 (5):1247-1251
- Kang Y.W. ve Hwang K.Y., (2000), "Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process", *Wat. Res.* 34 (10):2786-2790
- Khataee A.R., Vatanpour V. ve Amani Ghadim A.R., (2009), "Decolorization of C.I. acid blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, Electro-fenton and Electrocoagulation processes: A comparative study", *Journal of hazardous materials*, 161:1225-1233
- Kim S., Shin E.B., Park C. ve Kim T.H., (2002), "Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process", *Desalinization*, 150:165-175
- Kim S., Kim, T.H., Park C. ve Yang J., (2004), "Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and fenton oxidation", *Journal of Hazardous Materials*, B112:95-113
- Koby M., Can O.T., Demirbaş E. ve Bayramoğlu M., (2006), "Treatment of textile wastewater by combined electrocoagulation", *Chemosphere*, 62: 181-187
- Koby M., Bayramoğlu M. ve Eyvaz M., (2007), "Treatment of textile wastewater by electrocoagulation : Economic evaluation", *Chemical Engineering Journal*, 128:155-161
- Kuo W.G., (1992), "Decolorizing dye wastewater with Fenton Reagent", *Water Research*, 26:881-886
- Kurt U., Avşar Y. ve Gönüllü M.T., (2006), "Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types", *Chemosphere*, 64:1536-1540
- Kurt U., Gönüllü M.T., İlhan F. ve Varınca K., (2008), "Treatment of domestic wastewater by electrocoagulation in a cell with Fe-Fe electrodes", *Environmental Engineering Science*, 25 (2), 153-161
- Lin S.H. ve Lo C.C., (1997), "Fenton process of treatment of desizing wastewater", *Water Res.*, 31:2050-2056

- Madeira L.M., Ramirez J.H., Duarte F.M., Martins, F.G. ve Costa, C.A., (2009), "Modelling of the Synthetic Dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From Batch to Continuous Reactor Operation", *Chemical Engineering Journal* 148:394-404
- Mollah M.Y.A., Shennach A., Parga J.R. ve Cocke D.L., (2001), "Electrocoagulation-Science and application", *Journal of Hazardous Materials*, B84:29-41
- Mollah, M.Y., Morkovsky, P., Gomez, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J. ve Cocke, D.L., (2004), "Fundamentals Present and Future Perspectives of Electrocoagulation", *Journal of Hazardous materials*, B114:199-210
- Namboodri C.G., Perkins W.S. ve Walsh W.K., (1994), "Decolorizing dyes with chlorine and ozone", *Dyestuff Rep.* 83:17-22
- Nesheiwat A.K. ve Swanson A.G., (2000), "Clean contaminated sites using Fenton's reagent", *Chem. Eng. Prog.* 96 (4):61
- Oliveira, R., Almeida M.F., Santos, L. ve Madeira, L.M., (2006), "Experimental design of 2,4-dichlorophenol oxidation by fenton's reaction", *Ind. Eng. Chem.Res.*, 45:1266-1276
- Omura T., (1994), "Design of chlorine-fast reactive dyes 4 Degradation of amino containing azo dyes by sodium-hypochlorite", *Dyes and pigments*, 26:33-50
- Ong, S.A., Toorisaka H., Hirata M. ve Hano, T., (2005), "Decolorization of azo dye (Orange II) in a sequential UASB-SBR system", *Sep. Purif. Technol.*, 42:297-302
- Peres J.A. ve Lucas M.S., (2006), "Decolorization of the Azo Dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation", *Dyes and Pigments*, 71:236-244
- Peres, J.A., Lucas M.S., Dias A.A., Sampaio A. ve Amaral C., (2007), "Degradation of textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast", *water research* 41:1103-1109
- Persin F., Suksaroj C., Héran M. ve Allégre C., (2005), "Treatment of textile plant by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse", *Desalination*, 178:333-341
- Phalankornkule C., Polgumhang S., Tongdaung W., Karakat B. ve Nuyut T., (2010), "Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes and application in treating textile effluent", *Journal of Environmental Management*, 94:918-926
- Picard T., Cathaifaund-Feuillade G., Mazet M. ve Vandensteendam C., (2000), "Cathodic Dissolution in the Electrocoagulation Process Using Aluminium Electrodes", *Jornal of Environmental Monitoring*, 2:77-80
- Pignatello J.J., Oliveros E. ve MacKay A., (2006), "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1-84
- Pinheiro H.M., Lourenço N.D. ve Novais J.M., (2001), "Effect of some biological parameters on textile dye biodegradation in a SBR", *Journal of biotechnology*, 89:163-174

- Pons M.N., Alinsafi A., Khemis M., Lerclerc J.P., Yaocoubi A. ve Benhammou A., Nejmeddine A., (2005), "Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewaters", *Chemical Engineering and Processing*, 44:461-470
- Raju G.B., Karuppiiah M.T., Latha S.S., Priya D.L., Parvathy S. ve Prabhakar S., (2009), "Electrochemical pretreatment of textile effluents and effect of electrode materials on the removal organics", *Desalination*, 249:167-174
- Rodriguez, M., (2003), "Fenton and UV-vis. Based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement", PhD thesis, Universitat de Barcelona.
- Sirianuntapiboon S., Chairattanawan K. ve Jungphongsukpanich A., (2006), "Some properties of sequencing batch reactor system for removal of vat dyes", *Bioresource technology*, 97:1243-1252
- Sirianuntapiboon S. ve Sansak J., (2008), "Treatability studies with granular activated carbon (GAC) and sequencing batch reactor (SBR) system for textile wastewater containing batch reactor system for textile wastewater containing direct dyes", *Journal of hazardous materials* 159:404-411
- Sponza, D.T. ve Isik M., (2002), "Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process", *EnzymeMicrob. Technol.*, 31(1-2):102-110
- Sun, S.P., Sun, J.H., Shi, S.H. ve Lee, Y.F., (2009), "Fenton Oxidative Decolorization of the Azo Dye Direct Blue 15 in Aqueous Solution", *Chemical Engineering Journal*.
- Sundrarajan M., Vishnu G. ve Joseph K., (2007), "Ozonation of light-shaded exhausted reactive dye bath for reuse", *Dyes and pigments*, 75:273-278
- Talınlı İ. ve Anderson G., (1992), "Interference of hydrogen peroxidation on the Standard COD test", *Water Res.*, 26(1):107-110
- Tekin H., Bilkay O., Ataberk Ş.S., Balta T.H., Ceribaşı I.H., Sanin I.D., Dilek F. B. ve Yetiş U., (2006) "Use of Fenton Oxidation of improve the biodegradability of a Pharmaceutical wastewater", *Journals of Hazardous Materials*, 136(2) 58-265
- Tekindal M.A., (2009), "Yanıt Yüzey Metodu ve Bir Uygulama", Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Walling, C. ve Goosen A., (1973), "Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide: Effect of organic substrates", *J.Am.Chem.Soc.*, 95,2987
- Şengül F. ve Küçükgül E.Y., (1997), Çevre Mühendisliğinde Fiziksel -Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi Fak. Yayınları, No:153, 4.Baskı
- Vahabzade F., Ahmadi M., Bonakdarpour B., Mofarrah E. ve Mehranian M., (2005), "Application of compozite central design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation", *Journal of Hazardous Materials*, B123:187-195

Wang S., (2008), "A Comparative Study of Fenton and Fenton-like reaction Kinetics in Decolourisation of Wastewater", Dyes and Pigments 76:714-720

Zhou S., Wu Y., Qin F., Ye X. ve Zheng K., (2010), "Modelling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology", Journal of Hazardous Materials, 180:456

Doğum yeri İstanbul

Lise 1993-1998

Kazım İsmet Lisesi

Lisans 1999-2004

Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2009-2011

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2006-2008

CEVKO

2008-2009

Beyne Comeror Metalimex

2011-

Bogaziçi Anadol

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 08.07.1981

Doğum yeri İstanbul

Lise 1995-1998 Kazım İşmen Lisesi

Lisans 1999-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2009-2011 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2006-2008 ÇEVKO

2008-2009 Boone Comenor Metalimpex.

2011- Boğaziçi Arıtma

