İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ İNDİGO ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON VE DİĞER FİZİKSEL-KİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITIMI

YÜKSEK LSANS TEZİ
Merve ŞİMŞEKER

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. OlcayTÜNAY

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Bu çalışmamın ortaya çıkması sırasında hoşgörüsü, anlayışı ve desteği ile her zaman yanımda olan, bilgisi ile bana yol gösteren, çalışmanın yürütülmesinde en büyük paya sahip değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a tüm içtenliğim ile teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında benden yardımlarını ve deneyimlerini esirgemeyen, değerli bilgilerini benimle paylaşan hocam Sayın Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesi için her türlü imkanı sunan, yardımını ve desteği sağlayan sayın Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım

Çalışmamın yürütebilmesi için gerekli olan bilgiyi benimle paylaşan ve numunelerimin temini sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Orta Anadolu A.Ş. AR-GE direktörü Sayın Emin MALU'ya, İndigo Müdürü Ahmet BEŞLER'e ve bütün Orta Anadolu çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm çalışmalarım boyunca iyi kötü her anımda yanımda olan, beni yalnız bırkamayan ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım Deniz ÇAKIR'a , Evrim KOCABAŞ'a, Emine METİN'e ve Aytaç YEĞİN'e her şey için çok teşekkür ederim.

Bugüne değin, bana güvenen, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, sevgilerini ve ilgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, elde ettiğim başarılarda büyük paya sahip olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2009

Merve ŞİMŞEKER

Çevre Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ... **iii**
İÇİNDEKİLER ... **v**
KISALTMALAR ... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ... **xv**
ÖZET ... **xvii**
SUMMARY ... **xix**
1. GİRİŞ ... **1**
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi ... 1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı ... 2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ GENEL ÖZELLİKLERİ ... **5**
2.1 Tekstil Endüstrisinin Tanımı ... 5
2.2 Tekstil Endüstirsinde Üretim ... 5
2.2.1 Hammaddeler ... 5
2.2.2 Üretim prosesleri ... 7
2.2.3 Tekstil endüstrisi altkategorilerinin belirlenmesi ... 8
2.2.4 Tekstil endüstrisi atıksu karakterizasyonunun altkategoriler bazında incelenmesi ... 10
2.3 Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtma Teknolojileri ... 11
2.3.1 Uygulanan yöntemler ... 14
2.3.1.1 Izgaradan geçirme ... 14
2.3.1.2 Dengeleme ... 14
2.3.1.3 Nötralizasyon ... 14
2.3.1.4 Kimyasal çöktürme ... 15
2.3.1.4.1 Etrinjit çöktürmesi ... 15
2.3.1.5 Kimyasal oksidasyon ... 16
2.3.1.6 Biyolojik arıtma ... 17
2.3.1.7 Membran prosesler ... 17
2.3.1.8 Adsorpsiyon, iyon değişimi ve ekstraksiyo ... 18
2.3.2 Elektrokimyasal işlemler ... 20
2.3.2.1 Elektroflotasyon ... 20
2.3.2.2 Elektrooksidasyon ... 20
2.3.2.3 Elektro-indirgenme ... 21
2.3.2.4 Elektrokoagülasyon ... 22
2.3.2.4.1Elektrotlarda oluşan reaksiyonlar ... 23
2.3.2.4.2 Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları ... 25
2.3.2.4.3 Elektrokoagülasyona etki eden parametreler ... 26
2.4 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler, Özellikleri ve Uygulama Şekilleri ... 29
2.4.1 Boyarmaddeler hakkında genel bilgi ... 29

2.4.2 Boyarmaddelerin sınıflandırılması 29
2.5 İndigo Boyarmaddeler 30
2.5.1 Giriş 30
2.5.2 İndigo boyarmaddelerin geçmişi 31
2.5.3 İndigo boyarmaddelerin özellikleri 32
2.5.4 İndigo boyama prensipleri 32
2.5.5 Boyama teknikleri 34
2.5.5.1 Halat boyama 34
2.5.5.2 Çevirmeli boyama 35
2.5.5.3 Açık en boyama 36
2.5.6 İndigo boyama prosesi 37
2.5.6.1 Ön işlemler 37
2.5.6.2 Boyama 38
2.5.6.3 Yıkama 39
2.5.6.4 Kurutma barabanları 39
3. LİTERATÜR 41
3.1 Elektrokimyasal Yöntemlerle Yürütülen Çalışmalar 41
3.2 Atıksu Olarak İndigo Kullanılan Çalışmalar 49
3.3 Elektrokimyasal Yöntemlerle İndigo Atıksularının Arıtımı İle İlgili Yapılan Çalışmalar 52
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 55
4.1 İncelenen Tekstil Endüstrisi 55
4.1.1 İncelenen Tesisin İndigo Boyama Prosesi Atıksu Kaynakları ve Miktarları 56
4.1.1.1 Boyama prosesi atıksu kaynakları 56
4.1.1.2 Su ve atıksu miktarı 57
4.1.2 İndigo boyama prosesi atıksu karakteri 58
4.2 Deneysel Çalışmaların Planlanması 61
4.3 Materyal ve Metod 63
4.3.1 Elektrokoagülasyon Prosesi 65
4.4 Deneysel Çalışmalar 66
4.4.1 Oksidasyon 66
4.4.1.1 Hidrojen peroksit oksidasyonu 66
4.4.1.2 Hava ile katalitik oksidasyon 67
4.4.2 Sülfat Çöktürmesi 70
4.4.2.1 Baryum klorür ile yürütülen deneylerin sonuçları 70
4.4.2.2 Kalsiyum klorür ile yürütülen deneylerin sonuçları 71
4.4.2.3 Etrinjit ile yürütülen deneylerin sonuçları 72
4.4.3 Koagülasyon deneyleri 76
4.4.4 Ön arıtma işlemlerinin tüm parametreler açısından giderme verimlerini değerlendirilmesi 78
4.4.4.1 Oksidasyon prosesi 78
4.4.4.2 Sülfat çöktürmesi 79
4.4.5 Elektrokoagülasyon deneyleri 82
4.4.5.1 Ham numuneler üzerinde yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri ... 83

4.4.5.2 Sülfat çöktürmesi 89
4.4.6 Elektrokoagülasyon sonrası yapılan ilave fiziksel-kimyasal artıma işlemleri 92
4.4.6.1 Elektrokoagülasyon sonrası sülfat giderimi 92
5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME…….……...…95
KAYNAKLAR……...…….101
EKLER..... 107
ÖZGEÇMİŞ……...….139

KISALTMALAR

AKM : Askıda Katı Madde
BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK : Toplam Organik Karbon
SS : Paslanmaz Çelik
EK : Elektrokoagülasyon

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kirletici parametrelerin altkategorizasyon bazında dağılımı. 11

Çizelge 2.2 : Altkategorilere göre atıksu karakteri 12

Çizelge 2.3 : Tekstil endüstrisi Atıksularına Uygulanan Çeşitli Arıtma yöntemleri ve Arıtma Verimleri 19

Çizelge 2.4 : Hidrosülfitin parçalanma reaksiyonları. 33

Çizelge 4.1 : İndigo atıksuyu karakterizasyonu 60

Çizelge 4.2 : Numune I ve Numune II' nin H_2O_2 ile oksidasyon sonuçları 67

Çizelge 4.3 : Numune I'in hava ile indirgenmiş sülfür türlerinin sülfata oksidasyonu 68

Çizelge 4.4 : Numune II'nın hava ile katalititk sülfür oksidasyonu sonrası atıksu karakterizasyonu 69

Çizelge 4.5 : Numune I'in baryum sülfat çöktürmesi sonrası elde edilen sonuçları 71

Çizelge 4.6 : Numune II' nin H_2O_2 oksidasyonu sonrası uygulanan kalsiyum sülfat çöktürmesi sonrası elde edilen sonuçları 71

Çizelge 4.7 : Numune II' nin hava ile oksidasyonu sonrası uygulanan kalsiyum sülfat çöktürmesi sonrası elde edilen sonuçları 72

Çizelge 4.8 : Numune I'in H_2O_2 oksidasyonu sonrası uygulanan etrinjit çöktürmesine alkalinitenin etkisi 73

Çizelge 4.9 : Numune I'in H_2O_2 oksidasyonunu takiben alum koagülasyonu sonrası uygulanan etrinjit çöktürmesine alkalinitenin etkisi 73

Çizelge 4.10 : Numune II'nin hava ile katalitik oksidasyonu sonrası etrinjit çöktürmesinde optimum pH'larda sülfür giderim verimleri 76

Çizelge 4.11 : Numune II'nin hava ile katalitik oksidasyonu sonrası pH 7'de değişik dozajlarda $fecl_3$ koagülasyonu sonuçları 77

Çizelge 4.12 : Numune II'nin hava ile katalitik oksidasyonu sonrası pH 5.5'de değişik dozajlarda alum koagülasyonu sonuçları 77

Çizelge 4.13 : Numune II'de Kalsiyum sülfat çöktürmesi ile TOK giderim verimleri 79

Çizelge 4.14 : Numune II'nin H_2O_2 ile oksidasyonu sonrasında pH 11.3' de yürütülen etrinjit çöktürmesiyle elde edilen TOK ve renk giderimleri 80

Çizelge 4.15 : Numune II'nin H_2O_2 ile oksidasyonunu takiben alum koagülasyonu sonrasında pH 11.3' de yürütülen etrinjit çöktürmesiyle elde edilen TOK ve renk giderimleri 80

Çizelge 4.16 : Numune II'in H_2O_2 'tı takiben alum koagülasyonu çıkışını 1/6 seyreltilerek etrinjit çöktürmesi uygulanmasında sülfat giderimine pH'ın etkisi 80

Çizelge 4.17 : Ön işlemlerden elde edilen verimler..... 82

Çizelge 4.18 : Ham Numune II'nin 56.9 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. çıkışı etrinjit çöktürmesi..... 93

Çizelge 4.19 : Ham Numune II'nin 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. çıkışı etrinjit çöktürmesi 93

EK A.1 : Numune 2'nin Havalandırma ile sülfür oksidasyonu zamana bağlı giderim verimleri..... 110

EK B.1 : Numune 2'nin H_2O_2 oksidasyonu sonrası pH'a bağlı etrinjit çöktürmesinin sülfat giderim verimleri 112

EK B.2 : Numune 2'nin Alum koagülasyonu sonrası pH'a bağlı Etrinjit çöktürmesinin sülfat giderim verimleri 113

EK B.3 : Numune 2'nin H_2O_2 oksidasyonu sonrası en iyi verim alınan pH'larında 1/6 seyreltilerek Etrinjit çöktürmesinin sülfat giderim verimleri 114

EK C.1 : H_2O_2 oksidasyon sonrası Koagülanların KOİ'i giderimine etkisi..... 116

EK C.2 : Numune 2'nin hava ile oksidasyonu sonrası en iyi verim alınan pH'larında Etrinjit çöktürmesinin organik madde giderim verimleri 117

EK C.3 : Numune 2'nin hava ile oksidasyonu sonrası en iyi verim alınan pH'larında etrinjit çöktürmesinin renk giderim verimleri..... 117

EK D.1 : II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 22.5 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları..... 120

EK D.2 : II nolu Ham Numuneye, 2000 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 22.5 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları..... 121

EK D.3 : II nolu Ham Numuneye, 3000 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 22.5 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları..... 122

EK E.1 : II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 22.5 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları..... 124

EK E.2 : II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 45 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları..... 125

EK E.3 : II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 56.9 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları..... 126

EK E.4 : III nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 67.5 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları 127

EK F.1 : III nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 67.5 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları 130

EK F.2 : III nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 90 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları 131

EK G.1 : II nolu hava ile oksitlenmiş numuneye, 3000 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 22.5 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları 134

EK G.2 : III nolu hava ile oksitlenmiş numuneye, 1900 mg/L Cl- konsanstrasyonunda, 67.5 mA/cm2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları 135

EK H.1 : Numune II'nin elektrokoagülasyon ile zamana bağlı organik madde konsantrasyonu 138

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tekstil endüstrisi genel akım şeması. ... 11
Şekil 2.2 : Kolaylaştırılmış elektrokimyasal yükseltgenmenin şematik gösterim ... 20
Şekil 2.3 : Elektrokoagülasyon ünitesinde meydana gelen reaksiyonlar. ... 25
Şekil 2.4 : İndigo bitkisi ... 31
Şekil 2.5 : Sodyum leyko oluşama reaksiyonu ... 32
Şekil 2.6 : Halat boyama prosesi akım şeması ... 34
Şekil 2.7 : Halat boyama prosesi boyama tekneleri ... 35
Şekil 2.8 : Çevirmeli boyama prosesi akım şeması. ... 35
Şekil 2.9 : Çevirmeli boyama prosesi boyama tekneleri ... 35
Şekil 2.10 : Açık en boyama prosesi akım şeması ... 36
Şekil 2.11 : Açık en boyama prosesi ... 36
Şekil 2.12 : İndigo boyama akım şeması ... 36
Şekil 2.13 : Ön ıslatma prosesi ... 37
Şekil 2.14 : Ön yıkama prosesi ... 37
Şekil 2.15 : Boyama prosesi ... 38
Şekil 2.16 : Son yıkama prosesi ... 39
Şekil 2.17 : Kurutma barabanları ... 39
Şekil 4.1 : Orta anadolu Tic. Ve San. İşletmeleri A.Ş ... 55
Şekil 4.2 : İndigo boyama prosesi akım şeması. ... 56
Şekil 4.3 : Son yıkama prosesi akım şeması ... 57
Şekil 4.4 : Son yıkama prosesi atıksu çıkışı ... 57
Şekil 4.5 : Elektrokoagülasyon ünitesi ... 65
Şekil 4.6 : Elektrokoagülatör ve DC güç kaynağı ... 66
Şekil 4.7 : Numune II'nin hava ile katalitik oksidasyonu sonrası zamana bağlı giderim verimleri ... 69
Şekil 4.8 : Numune II'in H_2O_2 sonrası uygulanan etrinjit çöktürmesinde sülfat giderimine pH'ın etkisi ... 74
Şekil 4.9 : Numune II'in H_2O_2 'tı takiben alum koagülasyonu çıkışına uygulanan etrinjit çöktürmesinde sülfat giderimine pH'ın etkisi ... 74

Şekil 4.10 : Numune II'in H_2O_2 'tı takiben alum koagülasyonu çıkışını 1/6 seyreltilerek etrinjit çöktürmesi uygulanmasında sülfat giderimine pH'ın etkisi 75

Şekil 4.11 : Koagülasyon deneylerlinde kullanılan koagülan ve dozajlarına göre KOİ giderim verimleri 78

Şekil 4.12 : Numune II'nin hava ile oksidasyon sonrası etrinjit çöktürmesi çıkışı pH'a bağlı TOK giderimi 81

Şekil 4.13 : Numune II'nin hava ile oksidasyon sonrası etrinjit çöktürmesi çıkışı pH'a bağlı renk giderimi 81

Şekil 4.14 : Elektrolit konsantrasyonun Numune II ile yürütülen E.K. uygulamasında indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonuna etkisi 84

Şekil 4.15 : Akım yoğunluğunun, Numune II üzerinde yapılan elektrokoagülasyon uygulamasındaki indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonuna etkisi 85

Şekil 4.16 : Akım yoğunluğunun, Numune II üzerinde yapılan elektrokoagülasyon uygulamasındaki KOİ giderimine etkisi 86

Şekil 4.17 : Akım yoğunluğunun, Numune III üzerinde yapılan elektrokoagülasyon uygulamasındaki indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonuna etkisi 87

Şekil 4.18 : Akım yoğunluğunun, Numune III üzerinde yapılan elektrokoagülasyon uygulamasındaki KOİ giderimine etkisi 88

Şekil 4.19 : Numunenin içerdiği indirgenmiş sülfür türleri ve sülfat konsantrasyonun sülfür oksidasyonuna etkisi 89

Şekil 4.20 : Hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş Numune II' nin E.K. prosesiyle zaman bağlı KOİ giderimi 90

Şekil 4.21 : Hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş Numune III' ün E.K. proesesiyle zaman bağlı KOİ giderimi 90

Şekil 4.22: Hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş Numune III' de etrinjit çöktürmesi sonrasında uygulanan E.K. prosesinde zaman bağlı TOK giderimi 91

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ İNDİGO ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON VE DİĞER FİZİKSEL-KİMYASAL YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI

ÖZET

İndigo boyalı denim üretiminde 1970'lerin başlarında oluşan kütlesel büyüme, indigoyu tek başına denim boyamacılığında kullanılan en önemli boya haline getirmiştir. indigo boyama da, boyama şekli itibariyle oksidasyon-redüksiyon prosesini içerir; bu nedenle oluşan atıksular, bünyesinde zor ayrışan organik madde ve renk veren boyar madde kalıntıları yanında yüksek miktarda çözünmüş madde, alkalinite, indirgenmiş sülfür türleri ve sülfat içeren karmaşık bir yapıya sahiptir.

Elektrokoagülasyon prosesleri su ve atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli ve etkin arıtma sistemleridir. Bu prosesler kağıt endüstrisi atıksuları, metal son işlemleri endüstrisi atıksuları, maden endüstrisi atıksuları, elektro kaplama atıksuları, tekstil endüstrisi atıksuları, evsel atıksular, sızıntı suları gibi birçok atıksuların arıtımında etkin bir şekilde kullanılabilmektedir. Söz konusu yöntem endüstriyel atıksuların içerdiği zor ayrışan organik kirleticileri ve inorganik kirleticileri gidermede oldukça etkilidir. Elektrokoagülasyon oksidasyon, adsorpsiyon, koagülasyon gibi çok sayıda prosesi birlikte içerdiğinden verimli ve kullanım alanı geniş bir prosestir.

Literatürde bir çok tekstil atıksularının giderimi ile ilgili elektrokoagülasyon yöntemlerinin uygulandığı örneklerle görülmektedir. Fakat elektrokoagülasyon yöntemiyle indigo boyama atıksularının giderimi ile ilgili pek fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada indigo boyama atıksularının arıtımı için oksidasyon, koagülasyon ve sülfat çöktürmesi ile birlikte elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak uygulama esasları değerlendirilmiştir.

Yukarıda sözü edilen amaç doğrultusunda planlanan deneysel çalışmalar indigo boyama yapan bir firmadan temin edilen numuneler ile yürütülmüştür. Çalışmada ön arıtma deneyleri yürütülmüştür. Bu çercevede sülfür oksidasyonu hidrojen peroksit ve hava ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Hava ile katalitik oksidasyonun uygulama esasları belirlenmiştir. Sülfat çöktürmesinde etrinjit çöktürmesinin, koagülasyon da ise alumun giderim veriminin yüksek olduğu saptanmıştır.

Elektokoagülasyon, demir elektrodla çalışıldığında ham atıksulara tek kademeli bir arıtma olarak sülfat dışında bütün parametrelerin ve KOİ'nin deşarj standardı olan 200 mg/L değerini sağlayacak şekilde bir performans göstermiştir. Elektrokoagülasyonun hava ile oksidasyonu yapılmış atıksularda da uygulaması yapılmıştır.

TREATMENT OF INDIGO DYEING TEXTILE WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION AND OTHER PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES

SUMMARY

The massive growth in the production of indigo dyed denim which occured at the beginning of 1970s made the indigo the most important dye for the denim colouring. The indigo dyeing includes the oxidation-reduction process as the colouring method. Therefore the wastewater resulting from this process has a complex structure which are of inert and slowly biodegradable organic compounds and leftovers of colouring dyestuffs; and also high amount of dissolved substances, alkalinity, reduced sulfur compounds and sulfate.

Electrocoagulation processes are low-cost and effective treatment systems for water and wastewater. These processes can be used effectively for treatment of diverse wastewaters such as paper industry wastewaters, metal finishing industry wastewaters, mining industry wastewaters, electro-plating industry wastewaters, textile industry wastewaters, leachate wastewaters. The method is very effective on eliminating inorganic and hardly biodegradable organic pollutants. The electrocoagulation which includes many processes such as oxidation, adsorption and coagulation is an effective and widely applicable process.

In the literature there are many examples of electrocoagulation applications for the treatment of textile wastewaters. However the use of electrocoagulation method for the indigo-dyeing wastewaters can be seen rarely. In this study; oxidation, coagulation and sulfate precipitation have been used in conjunction with electrocoagulation method in order to handle indigo-dyeing wastewaters. In this way the application fundamentals have been evaluated.

The experimental works to achieve the foregoing objective has been carried out with the samples taken from an indigo dyeing company. Pretreatment experiments were conducted. in this scope, sulfide oxidation has been succesfully performed using both H_2O_2 and air. The application fundamentals of the catalytic oxidation with air have been determined. Ettringite precipitation provided best results for sulfate removal while alum was the most appropsiate for coagulation

Electrocoagulatin as it applied with steel electrode and with raw wastewater as a single stage treatment removed all pollutants including COD to meet the discharge standards expect sulfate. Electocoagulation was also applied to wastewaters undergone to air oxidation.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam Ve Önemi

Çevreyi global yönde etkileyen en önemli etkenler, çarpık kentleşme, hızla artan nüfus, sanayinin hızlı ve plansız gelişimidir. Bu durum bilinçsiz su kullanımını artırarak doğal kaynakların yanlış kullanılmasına neden olmuştur. Bilinçsizce kullanılan bu sular kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verildiği takdirde doğaya yaptığı etkiler önemli düzeyde olmakla birlikte doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülemez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynakların sınırlılığı ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanabilmesi için doğal kaynakların korunması gerekmektedir. Bu kapsamda atık suların oluşması önlenemeyeceği için arıtma veya tekniğine uygun bir uzaklaştırma sistemiyle doğal kaynaklara olan etkiler azaltılabilir.

Bugün dünyada oluşan atıksuların ciddi bir bölümü endüstriyel atık sulardır. Endüstriyel proseslerin hepsi doğal su sistemlerine zarar verebilecek atıklar içerirler. Özellikle tekstil, deri ve boya endüstrileri gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir. Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılamayan atıksular ortaya çıkmıştır. Boyama, diğer tekstil prosesleri olan hazırlama, yıkama ve aprelemeye nazaran oldukça fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir prosestir. Boyama işleminden gelen atıksuların içerisinde önemli miktarda boya, banyo kalıntıları ve fikse olmamış boyarmaddeler bulunmaktadır. Boyama sırasında kullanılan birçok kimyasal madde kalıcı ve biyolojik olarak ayrışmasının zor olması nedeniyle biyolojik ve fizikokimyasal (adsorpsiyon, koagülasyon ve çöktürme) arıtma proseslerine karşı

dirençli olup bu tip arıtma yöntemleri ile giderilememektedir. Boyama sonrası oluşan boyalı atıksulardaki diğer bir önemli kirletici parametreside renktir. Ülkemizde renk parametresi için bir deşarj standardı bulunmamakla birlikte gerek estetik gerekse de ekolojik denge acısından ciddi problemler yaratmaktadır. Koyu renkli sular güneş ışınlarının geçişini engelleyerek fotosentezi yavaşlatır ya da aerobik olarak ayrışamayan bazı boyarmaddelerin alıcı ortam sularında sedimentlerde birikmeleri sonucunda anoksik şartlarda kanserojen aromatik aminlere indirgenmeleri mümkündür. Ayrıca bu atıksular eğer yeteri kadar arıtılamazlarsa, bu tür kimyasal maddeleri içeren atıksular sadece kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhibe olmasına neden olmakla kalmaz alıcı ortamdaki sucul yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olurlar.

İndigo boyama prosesi atıksıları diğer tekstil endüstrileri atıksularına göre çok daha problemlidirler. İçerdikleri çok yüksek miktardaki oksitlenmemiş sülfür türleri ve sülfatın dışında renk gideriminin çok zor olması diğer tekstil endüstrisi kategorilerine göre çok daha önemli bir atıksu haline gelmesine neden olmuştur. Ayrıca indigo üretimi acısından Türkiye'nin çok önemli bir yere sahip olması ve dünyanın denim kumaşının büyük bir kısmını Türkiye'den temin edildiği de göz önüne alınırsa oluşan atıksu miktarının ne denli büyük olabileceği tahmin edilebilmektedir.

Sonuç olarak boyalı atıksuların etkili ve uygun yöntemlerle arıtılması tekstil sektörü için önemli bir konu olup deşarj standartları ile ilgili olarak konulan kısıtlamalar da günden güne daha katı hale gelmektedir.

1.2 Çalışmanın Amac ve Kapsamı

Projenin amacı, indigo boyama atıksularının elektrokoagülasyon prosesinin özellikleri de ele alınarak karakterizasyonun yapılması fiziksel-kimyasal arıtım yöntemleri ve elektrokoagülasyon prosesi ile indigo boyama atıksularının temel kirletici parametrelerinin arıtımının araştırılmasıdır. Bu çerçevede atıksuyun elektrokaogülasyonla arıtılamayacak kısmını arıtmak veya elektrokoagülasyon ile arıtımını kolaylaştırmak üzere sülfür oksidasyonu ve sülfat çöktürmesi gibi ön işlemlerin araştırılması ve elektrokoagülasyon prosesinde sadece organik madde

değil atıksuda bulunan diğer kirleticilerin de mümkün olduğuca yüksek verimlerde giderilmesini sağlamak üzere değişik proses uygulamaları araştırılacaktır.

Bu amaç çerçevesinde ikinci bölümde takstil endüstrisinin genel tanımı, altkategorilere ayrılması ve altkategorilerinin kirlilik parametreleri verilmiştir. Bunu yanısıra takstil endüstrisinde kullanılan atıksu teknolojileri ve indigo boyalar hakkında bilgi verilmektedir. Üçüncü bölümde konuyla ilgili elde edilen literatür çalışmaları verilmektedir. Dördünce bölümde ise kullanılan numunenin alındığı fabrika ve indigo atıksuyu hakkında bilgi verildikten sonra çalışmanın planı ve deney sonuçları verilmektedir. Son bölüm olan beşinci bölümde ise deney sonuçlarını değerlendirilmesi yapılmaktadır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Endüstri Tanımı

Tekstil endüstrisi doğal, sentetik ve yapay elyafları kullanarak kumaş ve diğer testil ürünler üreten bir endüstri dalıdır. Doğal ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanmasın, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, ipliklere ve kumaşalara baskı, boyama, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması faaliyetlerini içermektedir. Fakat çırçırlama, kimyasal elyafların üretimi ve konfeksiyon tekstil endüstrisi kategorisinin dışında yer almaktadır. Tekstil endüstirisinde uygulanan işlemler;

- doğal, sentetik ve yapay ipliklerin hazırlanması,
- dokuma, örme veya başka yöntemler yardımıyla dokunmuş kumaş, örgü kumaş, halı gibi tekstil ürünleri elde edilmesi,
- elyaf, iplik, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, apre, baskı gibi terbiye işlemleridir (Göknil ve *diğ*., 1984; Tünay ve *diğ*., 1996) .

2.2. Tekstil Endüstirsinde Üretim

2.2.1. Hammaddeler

Tekstil endüstrisinde hammadde olarak elyaf kullanılmaktadır. Doğal, sentetik, ve yapay olmak üzere üç grupta ele alınan elyaflar kesikli halde veya sonsuz uzunlukta filamanlar şeklinde bulunurlar.

- Doğal elyaflar: Hayvan kökenli eylaflar (protein elyaflar) ve bitkisel kökenli (selülozik elyaflar) elyaflar olmak üzere başlıca iki gruba ayrılmaktadır.
    - Protein elyaflar: Yün ve ipek
    - Selülozik elyaflar: Keten, kenevir, ve jüt

- Sentetik elyaflar: Selülozik olmayan organik maddelerden sentetik olarak üretilmektedir. Başlıca sentetik elyaf türleri arasında polyester, naylon ve poliakrilik yer almaktadır.

- Yapay elyaflar: Doğal selülozdan kimyasal proseslerin uygulanması sonucunda elde edilmektedir. Asetat rayon ve viskoz rayon yapay elyaflara örnek olarak verilmektedir (Göknil ve *diğ*., 1984; Tünay ve *diğ.*, 1996).

2.2.2. Üretim Prosesleri

Tekstil endüstrisinde yer alan prosesler, işlenen hammaddenin özelliğine bağlı olarak bazı farklılıklara olmakla birlikte genelde birbirleriyle benzerlik göstermektedir. Tekstil endüstrisinde bütün kollarında yıkama, boyama, baskı, gibi temel proseslere rastlanabilmektedir. Farklı elyaflar kullanıldığı takdirde kullanılan kimyasal maddeler değiştiğinden endüstride yer alan proses ve işlemlerin en çok kullanılan elyaf türlerine göre ele alınıp incelenmesi gerekmektedir (Göknil ve *diğ.*, 1984).

Tekstil ürünleri esas olarak kuru ve yaş prosesler aracılığıyla elde edilmektedir. Yaş prosesler kuru prosesleri takiben uygulanmakta ve büyük ölçüde boyama ve/veya apre işlemlerini içermektedir. Kuru prosesler su kullanımı gerektirmediğinden dolayı kirlenme açısından önem taşımamaktadır (Sözen, 1991). Kuru prosesler ile su kullanımı gerektiren ve yaş prosesler olarak adlandırılan işlemler aşağıda açıklanmıştır.

Kuru Prosesler:

- **İplik Üretimi:** Elyafın iplik çekme,eğirme, çekerek büzme, daha sonraki işlemler için hazırlık adımı olarak bobinlere aktarma ve bükme bu kademenin işlemleri arasında yer almaktadır.
- **İnce ve Uzun Ürünler:** Üretim örgü ve bükme kademelerinden meydana gelmektedir.
- **Açık Enli Ürünler:** Üretim dokuma, tafting, keçeleştirme ve sağlamlaştırma, örgü ve floklaştırma aracılığıyla gerçekleştirilmektedir.

Yaş Prosesler:

- **Pişirme:** Doğal ve sentetik malzemelerde bulunması istenmeyen maddelerin çıkarılması işlemidir. Malzemenin görünümünü güzelleştirmek ve çırçırlama sırasında pamuk liflerinin içerisine giren yaprak, yağ, parafin gibi yabancı maddeleri uzaklaştırmak için uygulanmaktadır. İşlemin uygulandığı sırada içinde deterjan veya sabun bulunan sıcak alkali çözeltiler (genellikle kostik-soda veya soda külü) kullanılmaktadır. Pamuğun yetişmesi sırasında kullanılan kimyasal maddeler bu işlem uygulanırken atık suya geçmektedir.
- **Haşıllama:** Pamuk elyafların dokuma sırasında sağlamlık kazanması için üstlerinin nişasta, modifiye nişasta, polivinil asetat, karboksimetil selüloz ve sakız gibi maddelerle kaplanması işlemidir. Bu işlem sırasında haşıllama kazanlarından, tamburlardan, haşıl karıştırıcılardan, haşıllama alanlarından ve kalan haşıllama çözeltilerinin deşarj edilmesi ile atıksu oluşmaktadır. Atıksuyun miktarı az olmasına rağmen kirletici yükü yüksektir (Sözen, 1991).
- **Haşıl Sökme:** Haşıllama işleminden sonra kumaşa boyama, ağartma işlemlerinin yapılabilmesi için uygulanmaktadır. Haşıllamada kullanılan maddelerin büyük kısmı suda çözünmediklerinden enzimler, yüzey aktif maddeler, asitler alkiller yardımıyla haşıl sökme işlemleri yapılmaktadır. İşlem sonrası oluşan atıksu karakteri haşıllama için kullanılan maddelere baplıdır.
- **Kasarlama:** Kasar işlemi pamuk ve diğer elyafların parlaklıklarının artırılması ve yeşilvari olan doğal renklerinin giderilmesi için uygulanmaktadır. Yünlü kumaşlar için sadece açık tonlarda boyanacak kumaş ve trikotajlara uygulanmaktadır. Kasar işleminde hidrojen peroksit veya sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Bunun yanında kullanılan yardımcı kimyasal maddeler ise sülfürik asit, sodyum klorit, kostik-soda, sodyum bisülfit ve yüzey aktif maddeler olarak sıralanabilmektedir.
- **Merserizasyon:** Bu işlem selüloz bazlı elyaf, pamuk, viskon gibi malzemelere parlaklık kazandırmak için yapılmaktadır. Merserizasyon işleminde kumaş veya elyaf kuvvetli bir bazik çözelti ile ıslatılmaktadır. Uygulama işlem sırasında veya sonrasında olabilmektedir.

- **Apre-ikmal:** Kumaşa su geçirmezlik, buruşmazlık, ateşe dayanıklılık,metal kaplama, saydamlık, çekmezlik vb. özelliklerin kazandırılması için yapılmaktadır (Sözen, 1991).
- **Karbonizasyon:** Kirli yün liflerinde bulunan bitkisel artıkların; yıkama ve diğer işlemler sırasında giderilmeyen kısmın uzaklaştırılması için yapılan kömürleştirme de denilen bir işlemdir. Karbonizasyon uygulamasında yün inorganik asitler veya ıslatıcı asidik özellik gösteren tuzlarla yüksek sıcaklıklarda işlem görmektedir.
- **Dinkleme:** Kumaşa istenilen görünümün ve formunun verilebilmesi için yün liflerinin keçeleşme özelliğinden yararlanılmaktadır. Dinkleme yağlı kumaş ve yıkanmış kumaş dinkleme olarak ikiye ayılmaktadır.
- **Boyama:** Elyafa, ipliğe ve kumaşa renk kazandırmak amacıyla yapılmaktadır. Boyama; sürekli boyama, yarı sürekli boyama ve kesikli boyama olarak değişik sürelerde uygulanabilmektedir (Sözen, 1991).

2.2.3. Tekstil Endüstrisi Altkategorilerinin Belirlenmesi

Altkategorizasyon yaklaşımı, aynı kategori içinde olduğu halde üretim farlılıkları olan veya aynı ürünün imalinde farklı proses ve işlemlerin uygulandığı tesislerin atıksularında meydana gelecek farlılıkların ortaya konmasını amaçlamaktadır. Atıksuların özelliklerinin belirlenmesi ile her altkategori için uygun arıtma teknolojisi tanımlanabilmekte ve böylece atıksu deşarj kalite kriterleri geliştirilebilmektedir. (Germirli ve *diğ*., 1990).

Altkategorizasyon yapılırken sadece atıksu kalitesi benzerliği, gruplama için yeterli olmamaktadır. Tekstil endüstrisindeki altkategorizasyonlar üretim işlemlerine, ürünlere, hammaddelere, su kullanımına, ve atıksu karakteristiklerindeki benzerliklere dayanılarak yapılmaktadır.

Tekstil endüstrisinde atıksu miktarı ve karakterini etkileyen en önemli faktör hammadde kullanımıdır. Hammaddeler pamuk, yün gibi doğal elyaflar ile yapay elyaflar olarak elde edilen elyaflar ve bunların karışımından oluşmaktadır. Atıksu miktarı ve karakterini etkileyen diğer önemli faktör, kimyasal maddeler ve su kullanımındaki değişikliklerdir.

Endüstriye ait bilgilerle altkategorizasyon oluşturulmasında kullanılan metotların başında elyafın cinsine (yün, pamuk, sentetik elyaf) göre sınıflandırılması gelmektedir. Su Kirlenmesi Kontrol Yönetmeliği'ne göre tekstil endüstrisi atıksuları yedi altkategoriye ayrılmaktadır (SKKY, 1998).

1. Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye
2. Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
3. Pamuklu Tekstil ve Benzerleri
4. Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri
5. Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri
6. Halı Terbiyesi ve Benzerleri
7. Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan hammaddeler, son ürünler, su kullanımı ve atıksu özelliklerinin benzerlikleri göz önüne alınarak, EPA'ya /Environmental Protection Agency) ait tekstil endüstrisi altkategorileri ona ayrılmaktadır.

1. Yapağı Yıkama Altkategorisi
2. Yünlü Kumaş Son İşlemleri
3. Az Su Kullanılan İşlemler
4. Dokunmuş Kumaş Son İşlemleri
5. Örgü Kumaş Son İşlemleri
6. Halı Üretimi Son İşlemleri
7. Stok Ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemler
8. Dokusuz Yüzeyli Kumaş Son İşlemleri
9. Keçeleştirilmiş Son İşlemler
10. Koza İşleme ve Doğal İpek Üretimi

Pamuk ve sentetik üretimi 3, 4, 5, ve 7. altkategorilerin, halı üretimi dışındaki bütün yünlü kumaş işlemleri 1. ve 2. kategorilerin, halı üretimi ise 3. ve 6. altkategorilerin kapsamındadır. (Göknil ve *diğ*., 1984). Deneylerde kullanılacak numunenin alındığı

endüstri stok ve elyaf, boyama ve son İşlemler altkategorisine girmektedir. Bu altkategoride uygulanılan işlemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Stok Ve Elyaf, Boyama ve Son İşlemler Altkategorisi: Bu altkategoride haşıllama ve haşıl sökme işlemleri gerçekleştirilmektedir. Kategoride elyafın yıkama, boyama ve son işlemleri yapılmaktadır. Dikiş ipliği, tekstil ve halı elyafı esas üretimi oluşturmaktadır. Elyaf doğal, sentetik ve bunların karışımından elde edilmektedir. Yıkama, temizleme, ağartma, merserizasyon, boyama ve son işlemleri bu altkategori kapsamındadır (Göknil ve *diğ*., 1984).

2.2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonunun Altkategoriler Bazında İncelenmesi

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda boyar madde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ve kimyasal oksijen ihtiyacına (KOİ) sahip, askıda katı madde (AKM) konsantrasyonu fazla, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksek atıksularıdır. Bazı tekstil atıksularında işletme türüne bağlı olarak çok yüksek değerde ve biyolojik olarak parçalanması zor organik kirlilikler bulunmaktadır. (Lin ve Peng 1994, Tzitsi ve ark. 1994, Lin ve Chen, 1997). Atıksuyun miktar ve kalite özelliklerini belirleyen temek faktörler; işlenen elyafın cinsi, tüm tekstil prosesini kapsayan temel işlemler, proseslerde kullanılan kimyasal maddeler, tesis içi kontrollerin uygulanma derecesi şeklinde verilmektedir (Göknil ve *diğ*., 1984).

Tekstil endüstrisi atıksuları, sodyum hidrosülfit, sodyum klorür, asetik asit, sodyum bikromat ve benzeri gibi boyamada kullanılan kimyasal maddeler ile birlikte sülfür, küp, reaktif, dispers ve diğer boya tiplerinin tüm renk aralıklarını içine alan boyar maddeleri ihtiva etmektedir. Ayrıca, bu tür atıksular ıslatma ve yıkama maddeleri olarak kullanılan noniyonik, aniyonik, ve katyonik yüzey aktif maddeleri ihtiva edebilmekte, bunun yanı sıra tekstil ürünlerinin terbiyesinde kullanılan çeşitli kimyasal maddeleri de bulundurabilmektedir. Çizelge2.1. tekstil atıksularındaki kirletici parametrelerin altkategori bazın dağılımını gösterimidir (Göknil ve *diğ*., 1984).

Çizelge2.1: Kirletici parametrelerin altkategorizasyon bazında dağılımı

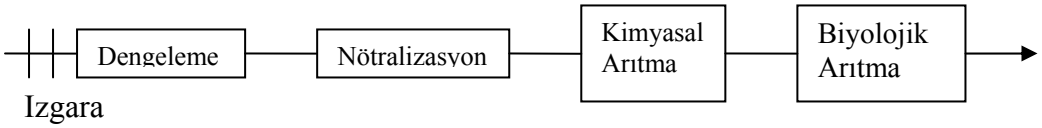
Altkategoriler	**Kiletici parametreler**
Yapağı Yıkama	$BOİ_5$, TAM, KOİ, Yağ ve Gres, pH
Yün Terbiyesi	$BOİ_5$, TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, sülfür, pH
Az Su Kullanılan İşlemler	$BOİ_5$, TAM, KOİ, pH
Dokunmuş Kumaş Terbiyesi	$BOİ_5$, TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, sülfür, pH
Örgü Kuamş Terbiyesi	$BOİ_5$, TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, sülfür, pH
Halı Terbiyesi	$BOİ_5$, TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, sülfür, pH
Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi	$BOİ_5$, TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, sülfür, pH
Dokusuz Yüzeyli Kumaş Üretimi	$BOİ_5$, TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, sülfür, pH
Keçeleştirilmiş Kumaş İşlenmesi	$BOİ_5$, TAM, KOİ, Fenol, sülfür, pH
Koza İşlenmesi ve Doğal İpek Üretimi	$BOİ_5$, TAM, KOİ, T.Cr, Fenol, sülfür, pH

Altkategorilere göre tekstil atıksu karakterlerini, konsantrasyon ve yük bazında Çizelge2.2'de gösterilmektedir. Çizelge2.2.'de görüldüğü üzere altkategorilere göre tekstil atıksu karakterleri debi, $BOİ_5$, KOİ, toplam askıda madde, yağ ve gres, fenol, krom ve renk parametreleri cinsinden verilmiştir.

2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtma Teknolojileri

Ülkemiz ekonomisinde çok büyük yeri olan tekstil endüstrisi, kullanılan hammaddeler ve uygulanan proseslerin farklılığı nedeniyle oluşan atıksu miktarı ve özellikleri değişiklik göstermektedir. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir (Vandervivere ve ark. 1998). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri birbirinin ardı sıra, değişik kombinasyonlarda uygulanmaktadır. (Tünay 1996; Sözen, 1991).

Tekstil endüstrisinde genel olarak kullanılan arıtma teknolojileri şu şekildedir;



Şekil 2.1: Tekstil endüstrisi genel akım şeması

Çizelge 2.2: Altkategorilere göre atıksu karakteri

Altkategoriler	Debi (m^3/gün)	$BOİ_5$		KOİ		TAM		Sülfür	
		(mg/L)	($kg/10^3 kg$ elyaf)	(mg/L)	($kg/10^3 kg$ elyaf)	(mg/L)	($kg/10^3 kg$ elyaf)	(mg/L)	($kg/10^3 kg$ elyaf)
Yapağı Yıkama	38-2800	310-6700	3.8-210	100-18000	20-750	12-13000	1.9-240	500	-
Yün Terbiyesi	190-16000	66-750	22-140	280-2000	97-440	17-240	9.5 - 97	1100-6000	-
Az Su Kullanılan İşlemler	23-1100	37-2600	0.2 - 22	120-3000	2.7- 26	10-530	0.3- 4	1000	-
Dokunmuş Kumaş Terbiyesi									
a) Basit İşletmeler	57 - 21000	19-2000	3.8 - 220	200-5000	13-440	16-2400	0.8 - 220	25-580	0.6-130
b) Kompleks İşletmeler	42-29000	83-2200	3.6-96	240-5100	10-390	40-870	2 - 62	100-120	7.8-20
c) Kompleks İşletme Ve Haşıl Sökme	34-21000	120-2600	5.9-190	370-2800	48-800	1-1300	0.2 - 84	20 - 5600	-
Örgü Kumaş Terbiyesi									
a) Basit İşletmeler	11-11000	60-1900	4.4 - 85	340-19000	18-380	21-2200	2.9-42	20-7100	3.1-770
b) Kompleks İşletmeler	110-13000	120-920	8.0 - 140	540-3200	49-500	18-740	1.3-110	50-1500	8.3-110
c) Çorap Ürünleri	4-1500	38-790	1.6 - 140	450-5000	26-630	9-180	0.3-24	10-8000	2.0- 400
Halı Terbiyesi	76-6900	190-560	14 - 41	280-2100	22-140	37-210	1.6-9.3	3-93	0.8-22
Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi	45-9600	43-1600	0.8 - 110	140-4800	2.5-380	2-4200	0.1-480	1-4400	0.6-170
Dokusuz Yüzeyli Kumaş Üretimi	53-1900	64-630	3.3 - 16	200-3900	10-99	59-180	0.2-15	1000	-
Keçeleştirilmiş Kumaş İşlenmesi	11-1500	55-380	15 - 310	230-2100	64-380	68-280	16-120	1200	-

Çizelge 2.2 (devam): Altkategorilere göre atıksu karakteri

Altkategoriler	Yağ- Gres		Fenol		Krom		Renk
	(mg/L)	(kg/10^3kg elyaf)	(µg/L)	(g/10^3kg elyaf)	(µg/L)	(kg/10^3kg elyaf)	APHA
Yapağı Yıkama	80-5000	1.3-62	-	-	10-220	-	2200
Yün Terbiyesi	-	-	90-160	-	190-880	-	1000-2000
Az Su Kullanılan İşlemler	80	-	80	-	15-97	-	10
Dokunmuş Kumaş Terbiyesi							
a) Basit İşletmeler	6-1400	0.6- 150	10-600	1.8-51	1-530	0.1-44	20-10000
b) Kompleks İşletmeler	34-160	2.2-14	10-600	0.9-25	19-1200	2.4-49	1300-1500
c) Kompleks İşletme Ve Haşıl Sökme	5-100	0.4-15	14-1200	0.9-150	14-12000	0.6-1500	250-40000
Örgü Kumaş Terbiyesi							
a) Basit İşletmeler	14-460	0.5 - 46	1-1700	0.1- 400	13-600	0.6-85	170-1500
b) Kompleks İşletmeler	6-110	0.4 - 18	72-230	3.4 - 37	10-180	1.4-35	37-940
c) Çorap Ürünleri	15-280	1.4 - 2.8	26-580	1.8 - 150	10-1200	0.4-270	40-1100
Halı Terbiyesi	Mar.93	0.2-9.4	1-1100	0.1-59	4-300	0.2-12	65-1900
Açık Elyaf ve İplik Terbiyesi	1-180	0.1-22	3-620	0.5-83	4-1600	0.8-360	57-3000
Dokusuz Yüzeyli Kumaş Üretimi	-	-	45	-	4-10	0.4-16	35-140
Keçeleştirilmiş Kumaş İşlenmesi	-	2.4-130	-	16-500	-	-	190

2.3.1. Uygulanan Yöntemler

2.3.1.1. Izgaradan Geçirme

Biyolojik arıtmaya zara veren elyaf gibi askıda maddeleri gidermek amacıyla ince ızgaralar kullanılmaktadır. Genellikle tambur ya da statik filtre tipi ızgaralar kullanılmaktadır. Izgara açıklığı, 0.2-0.5 mm arasındadır.

2.3.1.2. Dengeleme

Dengeleme işlemi, arıtma tesislerinin optimum verimde çalışması amacıyla kullanılan en önemli işlemdir. Özellikle tekstil endüstrisi gibi gün içerisinde hem hacim, hem de atıksu karakteri büyük ölçüde değişime uğrayan atıksular için önemi daha da artmaktadır. Üretim işlemleri sırasında düzensiz olarak oluşan atıksular dengeleme havuzu içerisinde gerek konsantrasyon gerekse hacimsel olarak dengelenir. Atıksuyun dengeleme havuzu içersinde uzun süre beklemesi koku problemine yol açabilir. Bu nedenle dengeleme havuzları, havalandırma veya karıştırma işlemini gerçekleştirecek düzeneklerle donatılabilir. Böylece atıksu içerindeki askıda katı maddelerin çökelmesi ve koku probleminin oluşması engellenmektedir. Ayrıca dengeleme havuzları işletme koşullarının kötüleşmesi veya arıtma tesisine girebilecek toksik madde, yoğun kirlilik yükü içeren atıksuları dengeleyerek bu şok yüklemelerin arıtma tesis veriminin düşmesine engel olmaktadır.

2.3.1.3 Nötralizasyon

Endüstriyel atıksuların çoğu alıcı ortama veya arıtma tesisine verilmeden önce nötralize edilmelerini gerektiren asidik veya alkali maddeleri içerirler. Nötralizasyon aşırı asidite veya alkalinitenin giderilmesi için kullanılan bir süreçtir**.** Tekstil endüstrisi atıksuları, zayıf asit ile kuvvetli baz arasında karakterize edilebildiklerinden dolayı standartlarda belirtilen pH değerini elde edememektedirler. Bu nedenle nötralizasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Nötralizasyon yöntemi kimyasal arıtmadan önce, biyolojik arıtmadan sonra veya alıcı su ortamlarına deşarjdan önce yapılabilmektedir (Şengül, 1995).

2.3.1.4 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme suda çözünmüş veya askıda halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan bir artıma işlemleridir. Bunun için suya kimyasal madde ilave edilir ve karıştırılır. Boyarmaddeler çöktürme esnasında flokların içine tutularak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler. Metal hidroksitler hem çöktürücü hem de koagülan olarak etki ederler. Tekstil endüstrisi atıksuları $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Al_2(SO)_4$, $CaCl_2$ gibi kimyasal maddelerin ilavesi sonucu çöktürülmek istenen maddeler çökeleğe geçer ve atıksudan ayrılır. Kullanılan kimyasal maddelerin optimum verimlilikleri, sıcaklık, tuz konsantrasyonu, boyarmadde cinsi ve konsantrasyonu ve pH değerine bağlıdır. Kimyasal çöktürme prosesi yoluyla dispers ve vat boyalar gibi çözünmüş olmayan boyaların neden olduğu renk de kolaylıkla uzaklaştırılmaktadır. Çözünmüş maddelerden ileri gelen rengin de kimyasal çöktürme işlemi aracılığıyla giderimi yüksektir (Şengül, 1995; Duran 1997).

2.3.1.4.1. Etrinjit Çöktürmesi

Etrinjit bir kalsiyum- alüminyum çifte tuzu olup, formülü

$Ca_3 . Al_2O_6. 3CaSO_4 . 32H_2O$ ya da $Ca_3 . Al_2O_6 .3CaSO_4 . 33H_2O$ ile verilmektedir (Kuzel, 1996).

Hem beton su borularında hem de radyoaktif atıkların stabilizasyonu için kullanılan beton kaplamaların, sülfat içeren sular ile temas halinde borularda ya da betonda çatlama ve parçalama meydana gelmektedir. Bu etkinin sebebi olarak çoğu kez etrinjit oluşumu gösterilmektedir. Sülfat, kalsiyum alüminohidrat ile reaksiyona girerek, hacim artışına sebep olacak entrinjiti oluşturur (Höglund, 1992). Beton porlarında meydana gelen bu hacim artışı da betonun çatlamasına yol açmaktadır.

Etrinjit oluşumu ile ilgili olarak verilen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Ping ve Beauotin, 1992).

$$3CaO.3Al_2O_3 + CaSO_4 + 32\ H_2O \rightarrow Ca_3Al_2O_6.3CaSO_4.32H_2O \quad \textbf{(2.1)}$$

$$3CaO.Al_2O_3\ CaSO_4 + 8CaSO_4 + 96H_2O \rightarrow 3Ca_3Al_2O_6.CaSO_4.32H_2O \quad \textbf{(2.2)}$$

$$3CaAl_2O_6\ 6H_2O + 3CaSO_4 + 26\ H_2O \rightarrow Ca_3Al_2O_6.3CaSO_4.32H_2O \quad \textbf{(2.3)}$$

Etrinjitin çözünürlüğünün incelendiği çalışmalarda, etrinjit çözünme reaksiyonu için;

$$Ca_3Al_2O_6.(CaSO_4)_3.32H_2O \rightarrow 6\,Ca^{2+} + 2\,Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 12OH^- + 26H_2O \quad \textbf{(2.4)}$$

Şeklinde verilmiş veya ortamdaki Al^{3+} iyonlarının $[Al(OH)_4^-]$ şeklinde bulunacağı kabul edilmiş ve denklem aşağıdaki gibi düzenlenmiştir (Warren ve Reardon, 1994).

$$Ca_3Al_2O_6.(CaSO_4)_3.32H_2O \rightarrow 6Ca^{2+}+2[Al(OH)_4^-]+3SO_4^{2-}+12OH^-+26H_2O \quad \textbf{(2.5)}$$

Etrinjitin çözünürlük çarpımı

$$Ksp = [Ca^{2+}]^6 . [Al^{3+}]^2 . [SO_4^{2-}]^3 . [OH^-]^{12} \quad \textbf{(2.6)}$$

Şeklinde gösterilmektedir. Yapılan deneylerde elde edilen toplam konsantrasyonlar, serbest iyon konsantrasyonlarına çevrilerek hesaplanmıştır. Davies bağlantısı ile aktivite katsayıları hesaplanmış ve iyonik güç düzeltmeleri yapılmıştır. Elde edilen çözünürlük çarpımı değeri ;

$$\log Ksp = - 111.3 \quad \textbf{(2.7)}$$

olarak verilmiştir (Atkins ve diğ. 1991).

2.3.1.5.Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin arttığı bir prosestir (Tünay, 1996). Kimyasal oksidan olarak;

- **Hava:** oksijen etkili ve ucuz bir oksidan olup hava ile birlikte arıtma tesislerine kolaylıkla verilebilir. Havalandırma işlemi genellikle arıtma tesislerinde; demir, mangan, sülfür gibi maddeleri oksitlemek, tat koku gidermek, karbon dioksit, metan, hidrojen sülfir ve düşük sıcaklıkta kaynayan bazı organik maddelerin girdimi amacıyla kullanılır. Havalandırmada, katalizör mevcut olmadığında çok uzun reaksiyon süresi gerektirmesi gibi bir dezavantaja sahiptir (Şengül 1995).
- **Ozon:** Güçlü bir oksitleyicidir. Elde edilişi kolaydır fakat pahalı bir oksidantır. Tekstil endüstrisi atıksularındaki rengi etkin bir şekilde giderilmesini sağlamasına karşın arıtma tesislerine ideal olarak uygulanamamaktadır. Çünkü gazın suda ki çözünürlüğünü arttırmak, toksik ve korozif ozon/oksijen karışımlarını ve kaçakları önlemek için hafif bir basınç altında verilmesi gerektiğinden açık kanallardaki suya doğrudan verilemez.

- **Hidrojen peroksit:** Hidrojen peroksit suda çözünür ve sulu çözeltide oldukça kararlıdır. Oksaidasyon güçü oldukça yüksek olmasına karşın reaktifliği düşüktür. Hidrojen peroksit demir oksidasyonunda, klor gideriminde ve çeşitli organik maddelerin özelliklede metal iyonları katalizi eşliğinde oksidasyonu kullanılır. Son yıllarda UV ile H_2O_2 oksidasyonu giderek önem kazanmıştır (Tünay, 1996).

dışında potasyum permanganat, klor veya hipokloritler, klordioksitte oldukça sık kullanılan oksaidantlardır.

2.3.1.6. Biyolojik Arıtma

Son zamanlarda tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Bu tip uygulamalarda anaerobik sistem ile birinci aşamada azo boyar maddelerinin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerini ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesi hedeflenmektedir. Aerobik biofilm sistemleri ise tekstil endüstrisi atıksularının arıtımındaki en uygun sistemdir (Uygun, 2003).

Havalandırma havuzları ve klasik aktif çamur sistemleri, tekstil atıksularındaki askıda katı maddelerin ve KOİ değerlerinin azaltılmasında etkili olabilmektedir. Ancak klasik biyolojik arıtma sistemleri, boyarmaddelerin dirençli organik bileşiklerden oluştuğu durumlarda renk gideriminde etkili olmamaktadır (Arıcı,2000; Copper, 1995).

2.3.1.7. Membran Prosesler

Membran sistemleri tekstil atıksularından boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan diğer bir arıtma uygulamasıdır. Bu prosesler arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin gerş kazanımı gibi avantajlar sağlamaktadır. Başlıca membran ayırma prosesleri dializ, elektrodializ, ters osmoz ve ultrafiltrasyondur. Bu teknolojiler 1980'lerde vat, indigo boyarmaddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletlerinde kullanılmaya başlamıştır. Geri kazanma için iyi bir proses olan membran proseslerin gelişimi ve kullanımı gelecekte artması beklenmektadir. Bu sistemin en önemli problemi ise membranlarda yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır (Uygun, 2003).

Terz osmoz sisteminde, çapraz akışlı filtrasyon tekniği kullanılmaktadır. Basınçlı ortamlarda çalışan membranların içinde filtrasyon gerçekleşmekte ve basınç dengeye gelene kadar akış devam etmektedir. Bu yöntemin maliyetinin yüksek olması, toplam çıkış suyunun %20'sinin arıtılamaması ve tek başına yeterli olamaması gibi dezavantajlarının yanı sıra yüksek sıcaklıklara ve oksidanlara karşı dayanıklığı sınırlıdır (Arıcı, 2000; Copper 1995; Uygun 2003).

2.3.1.8. Adsorpsiyon, İyon Değişimi ve Ekstraksiyon

Biyolojik olarak parçalanması zor ya da imkansız olan bazı boyarmaddelerin organik maddelerinin atıksudan giderilmesinde uygun adsorpsiyon ile adsorsiyon de kullanılabilmektedir. Bilinen en iyi adsorban olan aktif odun kömürü, pozitif yüklü ve polar olmayan maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bunun dışında, boyarmaddelerin arıtımında aktif karbonun, inorganik adsorbanların, iyon değişimi reçinelerin, biyoadsorbanların ve sentetik selüloz ve diğer elyaf bazlı biyoadsorbanlarında kullanımı söz konusudur (Arıcı, 2000; Copper 1995). Aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonu zor olması nedeniyle yeni adsorban maddelerinin denemesini gündeme getirmiştir. Bu amaçla silika, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz adsorbanlar kullanılmıştır (Başıbüyük ve *diğ.*, 1998).

Bazı reaktif ve asit boyarmaddeler yüksek çözünürlüğe sahip olduklarından, adsorpsiyon mekanizması ile renklerin giderimi zordur. Asit, reaktif, direk, metal kompleks ve bazik boyarmaddelerin atıksudan giderilmesinde iki aşamalı proses uygulanmaktadır. Prosesin ilk aşamasında adsorban olarak geniş yüzey alanına sahip noniyonik polimer kullanılmaktadır. İkinci aşamada ise atıksu zayıf bazik iyon değiştiriciden geçirilmektedir. Ancak dispers boyalar gibi suda çözünmeyen boyarmaddeler için bu yöntem uygun değildir. Reaktif, direk, sülfür, ve asit boyarmaddeleri içeren atıksuların gideriminde modifiye edilmiş selüloz da kullanılabilmektedir (Arıcı, 2000; Copper 1995).

Tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan çeşitli arıtma yöntemleri ile arıtma verimleri Çizelge2.4'de verilmiştir. (UNEP IE, 1994)

Çizelge 2.3: Tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan çeşitli arıtma yöntemleri ve arıtma verimleri (UNEP IE, 1994).

Proses	Giderim Verimi (%)				
	$BOİ_5$	**KOİ**	**AKM**	**Yağ ve Gres**	**Renk (Pt-Co)**
Birincil Arıtma					
Izgara	0-5	-		-	-
Dengeleme	0-20	-	-	-	-
Nötralizasyon	-	-	-	-	-
Kimyasal Koagülasyon	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
İkincil Arıtma					
Konvansiyonel Aktif Çamur Sistemi	70-95	50-70	85-95	0-15	20
Uzun Havalandırmalı Aktif Çamur Ve Çökeltme	70-94	50-70	85-95	0-15	
Havalandırmalı Lagünler Ve Çökeltim	60-90	45-60	85-95	0-10	
Havalandırmalı Lagünler	50-80	35-60	50-80	0-10	
Dolgulu Kolon	40-70	20-40	-	-	
Üçüncül Arıtma					
Koagülasyon	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Karbon Adsorbsiyonu	25-40	25-60	25-40	-	80-90
Klorlama	0-5	0-5	-	0-5	0-5
Ozonlama	-	30-40	50-70	-	70-80
İleri Arıtma					
Terz Ozmoz	95-99	90-95	95-98	-	-

Fakat Türkiye'de son yirmi yıl içinde tekstil endüstrisinin boyama ve apreleme proseslerinde önemli bir büyüme gerçekleştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, kompleks yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma prosesleri ile arıtılamayan atıksular ortaya çıkmıştır. (Correia ve ark. 1994). Bu nedenle mevcut sisteme ilave edilebilecek etkin ve yeni sistem arayışına girilmiştir. Bu sistemlerden bir de elektrokimyasal yöntemler kapsamına giren elektrokoagülasyondur.

2.3.2. Elektrokimyasal İşlemler

Elektrokimyasal işlemlerden, muhtelif amaçlarla kullanılabilecekler elektroflotasyon, elektrooksidasyon, elektro-indirgenme, elektrodializ ve elektrokoagülasyon olarak sayılabilir. Konumuz açısından konumuz açısından önemli olanlar şunlardır;

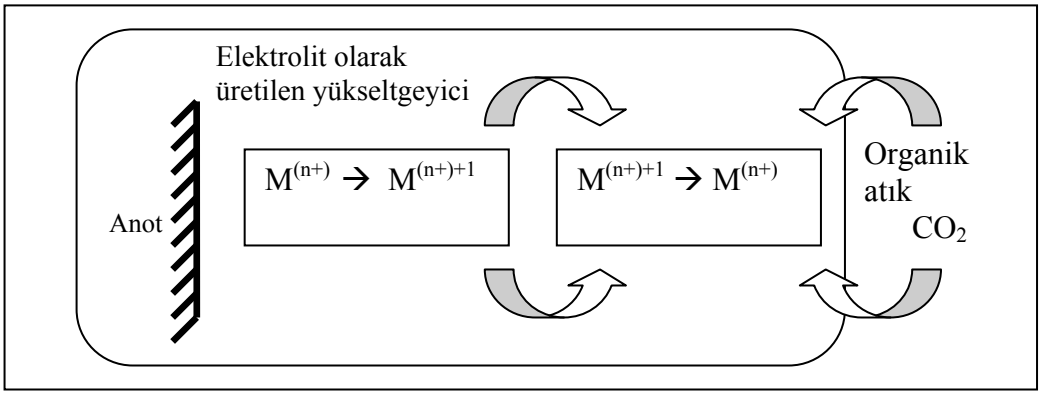
2.3.2.1. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, suyun elektrolizi ile oluşturulan hidrojen ve oksijen gazlarının kabarcıkları tarafından kolloid partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ettirilmesi vasıtasıyla toplanması işlemidir. Hidrojen gazları katotta, oksijen gazları ise anotta oluşturulmaktadır (Chen, 2004). Elektroflotasyon, flotasyonun(yüzdürme) elektrokimyasal bir uygulamasıdır ve flotasyondan esas ayrıldığı nokta işlemde kullanılan kabarcıkların üretilme şeklidir.

Suda bulunan çözünmüş maddelerin ayrılması için; çökelme, koagülasyon/flokülasyon ya da adsorpsiyon işlemlerinden birisi flotasyondan önce uygulanmalıdır. Elektroflotasyon işleminde hedef kirletici oldukça düşük partiküllere sahip süspansiyonlar, kimi zaman yağ emülsiyonlarıdır (Müller, 1992).

2.3.2.2. Elektrooksidasyon

Organik maddelerin parçalanmasına dayalı elektrooksidasyon işlemleri 1980'lı yıllardan beri hayli yoğun çalışmalara konu olamktadır. Elektrooksidasyonun diğer arıtma yöntemlerine karşı olan rekabet gücü temel olarak elektrot malzemesi ve hücre tipine bağlıdır.



Şekil 2.2: Kolaylaştırılmış elektrokimyasal yükseltgenmenin şematik gösterimi

Atıksuların yada atıkların elektrokimyasal yükseltgenmeleri iki sınıfa ayrılır.

1. Anot yüzeyinde gerçekleşen "doğrudan yükseltgenme"
2. Anotta oluşturulan yükseltgeyicilerle (klor, hipoklorit, peroksit, ozon, fenton reaktifi, perokso-disülfat) ana çözeltide gerçekleşen "dolaylı yükseltgenme"dir.

1. **Doğrudan yükseltgenme**: Organik kirleticilerin doğrudan elektro-yükseltgenme hızları; anodun katalitik aktivitesine, organik kirleticilerin anot üzerindeki aktif noktalara yayılıma hızına, uygulanan akım yoğunluğuna ve ortamın pH'sına bağlıdır (Vlyssides, 2000; Ciardelli, 2001). İkincil yükselticiler, organiklerin tamamını su ve karbondioksite dönüştüremediklerinden kirleticilerin etkin bir şekilde yok edilmesi doğrudan elektrokimyasal işleme bağlıdır (Vlyssides, 2000).
2. **Dolaylı yükseltgenme:** Bu kategorideki elektrokimyasal olarak üretilen en yaygın yükseltgeyici klor ve hipoklorittir (Jüttner,2000; Panizza, 2000). Bu yöntem, 3 g/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda klorür içeren atıksularda bir çok organik ve inorganik kirleticiyi oldukça etkili bir şekilde oksitleyebilmektedir. Klorlu organik bileşiklerin ara ve son ürünlerinin oluşum ihtimali elektrooksidasyon prosesinin yaygın olarak kullanımını engellemektedir (Naumczyk ve *diğ*., 1996).

   Kirleticiler elektrokimyasal olarak oluşturulan H_2O_2 ile de oksitlenebilmektedirler. Bu sistemde anot Pb/PbO_2, $Ti/Pt/PbO_2$ veya Pt'den ve katot ise oksijen beslemeli, gözenekli karbon politetrafloroetilen malzemeden yapılmaktadır. Elektro-Fenton reaksiyonu gerçekleştirmek için Fe^{2+} tuzları atıksuya ilave edilmekte veya demir anodun çözünmesi ile yerinde üretilebilmektedir (Chen, 2004).

2.3.2.3. Elektro-indirgenme

Metallerin elektrolit olarak sulu çözeltilerden çöktürülmesi, metal iyonlarının geri kazanımı açısından uygun bir metottur (Armstrong, 1996). Metallerin elektrokimyasal olarak geri kazanımı incelenecek olursa, söz konusu metal iyonları katot yüzeylerinde ya da gözenekli malzemelerin katot olarak kullanıldığı durumlarda ise iyonların indirgenerek bu gözeneklerde metalik forma geçtikleri görülmektedir (Widner, 1998).

2.3.2.4. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon yöntemi genel olarak elektrokimyasal pil (elektrolitik pil) oluşumu esasına dayanmaktadır. Basit bir elektrokoagülasyon pili, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Dış bir güç kaynağından bir akım uygulandığı zaman anot oksidasyona, katot redüksiyona uğramaktadır. Bu durumda anot elektrokimyasal olarak çözünmekte ve katot ise pasivasyona maruz kalmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesi;

- kurban elektrodun elektrolitik oksidasyonu ile koagülanların oluşumu,
- kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması,
- destabilize olmuş fazların flokları oluşturmak üzere bir araya gelmesi şeklinde birbirini takip eden üç adımda gerçekleşmektedir. Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir (Mollah ve *diğ*., 2004).
- çözelti içinden geçen akım sonucu anodun iyonizasyonu ile meydana gelen pozitif yüklü katyonların negatif yüklü partiküllerin etrafındaki dağınık çift tabakayı bastırması,
- su bünyesinde çoğunlukla negatif yüklü bulunan partiküllerin, elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen katyonlarla yük nötralizasyonunun sağlanması,
- son olarak da flok oluşumu,

şeklinde gerçekleşmektedir (Mollah ve *diğ*., 2004). Bu oluşumların dışında elektrokoagülasyon pilinde;

- atıksuda bulunan kirleticilerin katodik indirgenmesi,
- partiküllerin koagülasyonu,
- çözeltideki iyonların elektroforik göçü,
- elektrotlarda oluşan O_2 ve H_2 gazları sonucu koagüle olmuş partiküllerin elektroflotasyonu,
- metal iyonlarının katotta indirgenmesi,

- diğer elektrokimyasal ve kimyasal prosesler,

gibi fiziko-kimyasal prosesler de meydana gelebilmektedir (Mollah ve *diğ*., 2004).

2.3.2.4.1. Elektrotlarda oluşan reaksiyonlar

Metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. M metali ile anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar (bkz. Şekil 4.1);

anotta;

$$M_{(k)} \rightarrow M^{n+}_{(ç)} + ne^- \quad \textbf{(2.8)}$$

$$2H_2O_{(s)} \rightarrow 4H^+_{(ç)} + O_{2(g)} + 4e^- \quad \textbf{(2.9)}$$

katotta;

$$M^{n+}_{(ç)} + ne^- \rightarrow M_{(k)} \quad \textbf{(2.10)}$$

$$2H_2O_{(s)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \quad \textbf{(2.11)}$$

şeklinde özetlenebilmektedir (Mollah ve *diğ*., 2004). Elektrolit çözeltisi proses sırasında meydana gelen elektron transferi görevini yürütmektedir. Elektrolitteki iyonların hareketi ile elektrik iletilmektedir. Literatürde yer alan elektrokoagülasyon çalışmalarında NaCl yaygın olarak kullanılan bir elektrolit cinsidir. Sulu çözeltide NaCl sodyum ve klorür iyonları olarak iyonlaşmaktadır. Sistem çalıştırıldığında elektrik akımının hareketi ile meydana gelen ilk olaylardan biri hidrolizdir. Elektroliz sırasında su molekülü ana iyonlarına ayrışmaktadır. Aşağıda bahsedilen reaksiyonlardan da görülebileceği gibi söz konusu şartlar altında su molekülleri Na^+ iyonlarına göre daha kolay indirgeneceklerdir. Bununla birlikte katotta meydana gelen redüksiyon reaksiyonları sonucu oluşan esas ürün suyun hidrolizi ile meydana gelen hidrojen gazıdır (Cora-Hernandez, 2002).

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- \quad \textbf{(2.12)}$$

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na \quad \textbf{(2.13)}$$

Bu koşullarda anotta ise;

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad \textbf{(2.14)}$$

su moleküllerinin ve klorürün oksitlenmesi gerçekleşmektedir. Genel olarak NaCl ve suyun bir elektrokoagülasyon prosesindeki reaksiyonu

$$2NaCl+2H_2O \rightarrow 2Na^{+}+2OH^{-}+H_{2(g)}+Cl_{2(g)} \quad \textbf{(2.15)}$$

olarak gerçekleşmektedir.

Demir veya alüminyum elektrotların kullanımı sonucu $Fe^{3+}_{(ç)}$ ve $Al^{3+}_{(ç)}$ iyonlarını meydana getiren reaksiyonlar sonucu metal hidroksitleri, monomerik ve polimerik hidroksokompleksleri oluşmaktadır. Demirin çözünmesiyle Fe^{2+} iyonları oluşurken, katotta hidroksil (OH^{-}) iyonları meydana gelmektedir. Demir anotlarda metal hidroksitlerin oluşumu için aşağıdaki iki mekanizma önerilmektedir (Mollah ve *diğ*., 2001).

Mekanizma 1 durumunda;

anotta,

$$4Fe_{(k)} \rightarrow 4Fe^{2+}_{(ç)} + 8e^{-} \quad \textbf{(2.16)}$$

$$4Fe^{2+}_{(ç)} + 10H_2O_{(s)} + O_{2(ç)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(k)} + 8H^{+}_{(ç)} \quad \textbf{(2.17)}$$

reaksiyonlar katotta ise,

$$8H^{+}_{(ç)} + 8e^{-} \rightarrow 4H_{2(g)} \quad \textbf{(2.18)}$$

hidrojen gazı oluşumuyla meydana gelen toplam reaksiyon,

$$4Fe_{(k)} + 10H_2O_{(s)} + O_{2(ç)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(k)} + 4H_{2(g)} \quad \textbf{(2.19)}$$

olarak yazılabilmektedir.

Mekanizma 2 durumunda ise;

anotta,

$$Fe_{(k)} \rightarrow Fe^{2+}_{(ç)} + 2e^{-} \quad \textbf{(2.20)}$$

$$Fe^{2+}_{(ç)} + 2OH^{-}_{(ç)} \rightarrow Fe(OH)_{2(k)} \quad \textbf{(2.21)}$$

katotta,

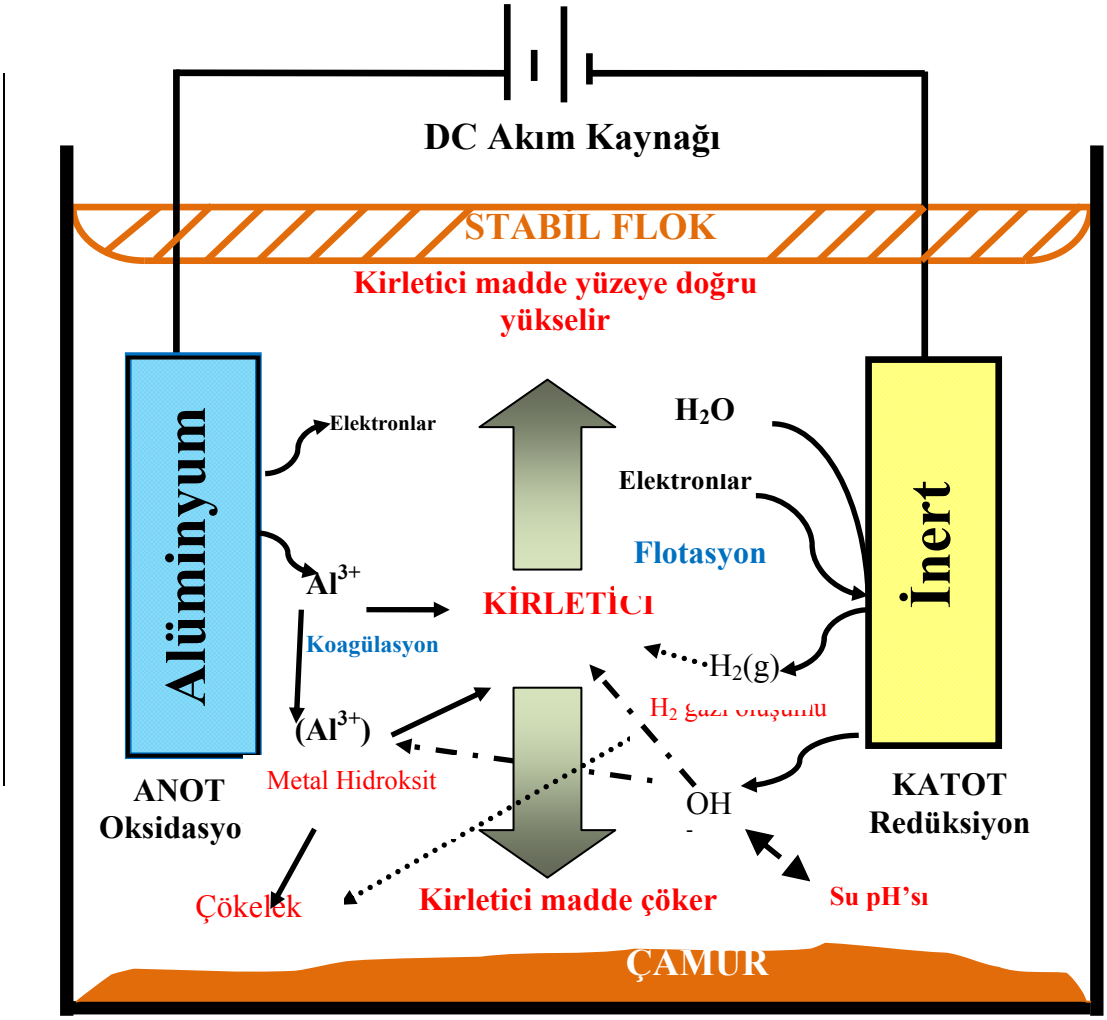
$$2H_2O_{(s)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}_{(ç)} \quad \textbf{(2.22)}$$

reaksiyon cereyan etmektedir. Bu mekanizma için toplam reaksiyon,

$$Fe_{(k)} + 2H_2O_{(ç)} \rightarrow Fe(OH)_{2(k)} + H_{2(g)} \quad \textbf{(2.23)}$$

olarak verilmektedir. Elektrokoagülasyon prosesi sonucu oluşan demir hidroksit katısı atıksuda bulunan kirleticilerle elektrostatik etkileşime girerek kompleksler meydana getirmektedir. Çelik elektrotlar kullanıldığında reaksiyon sırasındaki pH'a

bağlı olarak monomerik yapıda $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Fe(OH)]^{4-}$, $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$ ve polimerik yapıda $[Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$, $[Fe_2(H_2O)_6(OH)_4]^{2+}$ kompleks bileşiklerini oluşmaktadır (Şengil ve Özacar, 2006).



Şekil 2.3: Elektrokoagülasyon ünitesinde meydana gelen reaksiyonlar

2.3.2.4.2. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları

Elektrokoagülasyon hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli bir potansiyele sahiptir. Yerinde üretilen metal hidroksitlerin mineral yüzeyine adsorplanma eğiliminin kimyasal olarak eklenen metal tuzlarına göre çok daha yüksek olması nedeniyle elektrokoagülasyon etkin bir arıtma teknolojisi olarak gündeme gelmektedir. Elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği ekipmanlar (reaktörler) basit sistemler olup istenilen boyutta dizayn edilebilmektedir. Söz

konusu reaktörlerin işletimi kolaydır. Başlangıç maliyeti ve işletme (bakım, onarım vb.) maliyetleri düşüktür.

Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasında en küçük yüklü partiküller bunların hareket etmesine neden olan elektrik alan sayesinde koagüle olma eğilimi gösterdiğinden bu arıtma yöntemi partiküllerin etkin bir şekilde giderimini mümkün kılmaktadır (Mollah ve *diğ*., 2004).

Elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Kurban elektrotlar oksidasyon sonucu olarak çözünmektedir ve bu yüzden periyodik olarak değiştirilmelidir. Organik bileşik gideriminde atıksuda Cl^- iyonları bulunması durumunda bazı toksik klorlu organik bileşikler oluşabilmektedir. Hümik ve fülvik asit içeren atıksularda trihalometanların oluşumu gözlenebilmektedir. Atıksularda fenol, algal metabolik ve parçalanma ürünleri olması durumunda ise klor kötü tat ve kokulara sebep olabilmektedir. Katotta elektrokoagülasyon pilinin performansını olumsuz yönde etkileyecek bir geçirimsiz oksit tabakası oluşabilmektedir. Ayrıca elektrik maliyetinin yüksek olduğu yerlerde elektrokoagülasyon sisteminin işletme maliyeti de yüksek olacaktır (Mollah ve *diğ*., 2004).

2.3.2.4.3. Elektrokoagülasyona etki eden parametreler

Akım yoğunluğunun etkisi

Elektrokoagülasyon sisteminde akım miktarı elektrotlardan çözünen Al^{3+} veya Fe^{2+} iyonlarının miktarını belirlemektedir. Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğer kütle 335.6 mg/(A saat), demir için ise bu değer 1041 mg/(A saat)tir. Çok büyük akım değerleri kullanıldığında elektrik enerjisinin suyun ısıtılması için kullanılma olasılığı oldukça yüksektir. Daha önemlisi çok büyük akım yoğunluğu değeri verimde önemli bir düşüşe sebep olmaktadır. Elektrokoagülasyon sisteminin uzun süre bakım gerektirmeden kullanılabilmesi için akım yoğunluğu değerinin 2-2.5 mA/cm^2 arasında olması önerilmektedir. Akım yoğunluğu seçimi yüksek akım verimi sağlamak üzere pH, sıcaklık ve debi gibi diğer işletme parametreleri ile birlikte yapılmalıdır. Akım verimi alüminyum elektrot için % 120-140 iken demir elektrot için % 100 civarındadır. Alüminyumda akım veriminin %100'ün üzerinde olması özellikle ortamda Cl^- iyonları mevcut iken çukur korozyonu etkisi nedeniyledir.

Akım verimi akım yoğunluğunun yanı sıra anyonların türüne de bağlıdır (Chen, 2004).

Arıtılan suyun kalitesi üretilen iyonların miktarına veya yük yüklemesine bağlıdır. Akım yoğunluğu ya da yük yüklemesi değerleri deneysel olarak bulunabilmektedir. Her deneysel çalışmada gerekli kritik bir yük yüklemesi değeri vardır. Yük yüklemesi kritik değere geldiğinde çıkış suyu kalitesi daha sonraki akım artışlarında önemli bir gelişme anlamına gelmektedir (Chen, 2004).

Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Elektrokimyasal prosesler için çözeltinin iletkenliği önemli bir faktördür. Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin iletkenliği elektrolit çözeltisinin tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Oldukça yüksek iletkenlik, yüksek çözünürlük, düşük klorür maliyeti ve aktif klorun güçlü oksitleme özellikleri nedeniyle elektrokimyasal proseslerde genellikle elektrolit olarak NaCl ilave edilmektedir (Kim ve *diğ*., 2002).

Klorür iyonlarının ortamda bulunan HCO_3^- ve SO_4^{2-} gibi iyonların olumsuz etkilerini önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Karbonat ve sülfat iyonları Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının çökmesine neden olarak elektrotların yüzeyinde geçirimsiz tabaka oluşturmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrotlararası potansiyeli oldukça artırmakta ve akım veriminde düşüş gözlenmektedir. Su ortamında elektrokoagülayon prosesinin etkin bir şekilde yürütülebilmesi için ortamda bulunan anyonların %20'sinin klorür iyonu olması önerilmektedir. Ayrıca NaCl ilavesi iletkenliği arttırdığı için güç tüketimini azaltmaktadır (Chen, 2004).

pH'ın etkisi

Su ve atıksu arıtımında elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği pH değeri sistem verimi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. pH elektrokoagülasyon esnasında oluşan metal hidroksitlerin çözünürlüğünü belirleyici bir parametredir. Çok asidik ve çok bazik pH değerlerinde metal hidroksit çözünürlüklerinde belirgin artışlar meydana gelerek koagülasyona dayanan uygulamalarda yumak oluşumunda ciddi azalmalar söz konusu olmaktadır. Bu durumda sistem veriminde belirgin düşüşlere neden olabilmektedir. Buna karşın ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda;

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2 \qquad \textbf{(2.24)}$$

$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+$ **(2.25)**

$HOCl \rightarrow OCl^- + H^+$ **(2.26)**

reaksiyonları meydana gelmektedir (Chen, 2004). Bu reaksiyonlar uyarınca asidik pH'lar daha kuvvetli oksidan olan HOCl oluşumuna imkan tanımaktadır. Nötr yada hafif alkali pH'larda ise OCl^- hakim türdür. Buna karşın çok yüksek pH'larda (pH>11) OCl_3^- ve OCl_4^- oluşumları nedeniyle oksidasyon gücünde önemli düşüşler meydana gelebilmektedir. Alüminyum elektrotların akım verimlerinin asidik veya alkali koşullarda nötr koşullara göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Arıtma performansı kirleticinin yapısına bağlı olmakla birlikte en iyi kirletici giderme verimi pH 7 civarında elde edilmektedir. Güç tüketimi ise iletkenlikteki değişim nedeniyle nötr pH'larda daha yüksektir. İletkenliğin yüksek olduğu durumlarda ise pH etkisi önemli olmamaktadır (Chen, 2004).

Sıcaklığın etkisi

Su arıtımında alüminyum elektrot kullanıldığında akım veriminin başlangıçta sıcaklık ile arttığı, 60^oC'de maksimum akım verimine ulaşılması ile artışın durduğu gözlenmiştir. 60^oC'den sonraki sıcaklık artışları akım veriminde düşüşe neden olmaktadır. Sıcaklık ile akım veriminin artması elektrot yüzeyi üzerindeki alüminyum oksit tabakasının parçalanması sonucu aktivitenin artması nedeniyle gerçekleşmektedir. Sıcaklık çok yüksek iken elektrot yüzeyinde birikme eğilimi fazla olan flokların meydana gelmesi ile sonuçlanan gözenekli $Al(OH)_3$ oluşumu gerçekleşmektedir. Akım verimine benzer şekilde yağlı atıksuların artımı için güç tüketimi de 35^oC'nin altında maksimum olmaktadır. Bu durum sıcaklığın akım verimi ve atıksuyun iletkenliği üzerindeki zıt etkileri ile açıklanmaktadır. Daha yüksek sıcaklık daha yüksek iletkenliğe neden olmakta ve dolayısıyla enerji tüketimi daha düşük olmaktadır (Chen, 2004).

Elektrot malzemesinin etkisi

Elektrokoagülasyonda kullanılan elektrot malzemeleri genellikle alüminyum, çelik, demir ve hurdadır. Demir elektrot, halojen organik bileşikleri oksitlemede test edilmiş bir yeteneğe sahiptir. Bunun yanında tekstil endüstrisinde ve tuz içeriği yüksek atıksularda başarılı kullanımı ve elektrooksidasyon için diğer anot malzemelerine kıyasla daha düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilen bir elektrot malzemesidir (Bejankiwar, 2005).

Alüminyum elektrotlar atıksu arıtımında Al^{3+} iyonunun yüksek koagülasyon verimi nedeniyle tek başına veya demir elektrotlarla kombinasyon halinde uygulama alanı bulmaktadır. Suda önemli miktarda Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları bulunuyor ise katot malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanılması tavsiye edilmektedir (Chen, 2004).

2.4. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler, Özellikleri ve Uygulama Şekilleri

2.4.1. Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgi

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi de renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği vardır. Bunlar; renkliliği ve elyaf üzerinde bağlanabilmesidir (Arıcı, 2000).

Bütün renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içermektedir. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyar madde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH_2), yer değiştiren amino (NHR,-NR_2), hidroksil (-OH), metoksil (OCH_3), sülfonik (SO_3H) ve karboksil (COOH) gruplarının da bulunması gerekmektedir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı afiniteye sahip olmasını ve suda çözünebilmesini de sağlamaktadır. Kromofor grupları;

- nitro ($R.NO_2$)
- nitrozo (N_2O)
- azo (-N=N-)
- karbonil (C=O)
- etilenik çifte bağ (-C=O-)
- tiyokarbonil (-C=S-) gibi çift bağlı gruplardan oluşmaktadır (Arıcı, 2000).

2.4.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler genel olarak kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve çözünebilirliklerine göre sınıflandırılırlar. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre;

- nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- trifenilmetan boyarmaddeler
- fitaleyn ve ksanten boyarmaddeler
- azo boyarmaddeler
- antrakinon boyarmaddeler
- indigo boyarmaddeler
- ftalosiyanin boyarmaddeler

olarak sınıflandırılmaktadırlar (Ölmez, 1999).

Boyarmaddelerin; monoazo, disazo, triazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenol, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere de türleri vardır (Özcan ve Ulusoy, 1984). Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı dikkate alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas alınmaktadır. (Özgürses, 2003).

2.5. İndigo Boyarmaddeler

2.5.1. Giriş

Amerika'da önce köylü ve işçilerin giydiği pantolon çeşidi olan denim ya da diğer yaygın kullanım adıyla blue-jean ikinci dünya savaşı içinde bütün dünyaya yayılmıştır. Günümüzde ekonomik ve rahat olması nedeniyle tercih edilen bir giysi haline gelen blue-jean ilk kez 19. yüzyılın ortasında bulunmuştur. Bu tarihlerde halk madenciliğe özellikle altın arayıcılığına önem vermekteydi. 1850 yılında San Francisco'ya gelen ve buraya yerleşen Baviyera'lı göçmen Levi Strauss beraberinde Serge de Nimes adı verilen bir kumaş getirdi. 16 yüzyılda Cenova limanı'na gidip gelen denizciler tarafından bu kumaştan yapılmış pantolonlara Gens (Jen=Cenova) adı verilmişti. Bu kumaş daha sonraları denim olarak isimlendirildi. Levi Strauss, denim adı verilen bu kumaşı altın aramaya giden kişilere yük arabası tentesi ve çadır bezi olarak satabileceğin, umuyordu. Daha sonra Strauss, denim kumaştan bir pantolon dikti ve bu pantolon madencilerin arasında yaygınlaştı. Ancak madencilerin altınları ceplerine koymaları nedeniyle ceplerin yıpranma problemi söz konusuydu.

Böylece ceplerin yıpranmasını önlemek için cep köşelerine metal perçin takıldı. Gelişimi bu şekilde başlayan denim günümüze kadar gelen bir önem kazanmıştır.

Denim, çapraz dokunmuş ve genellikle 1/2 veya 2/1 ya da 3/1 dimi yapısında dokunan ağır bir kumaştır. Çift doku ile üretilen denim kumaşlarda iç doku beyaz, dış doku ise indigo boyalı olmaktadır. Aşınma ile oluşan eskimiş hava ise denim kumaşların en büyük özelliğidir. Aşınma başladıkça iç dokudaki beyazlık ortaya çıkmakta ve beğenilen eskimiş hava yaratılmaktadır.

2.5.2. İndigo Boyarmaddelerin Geçmişi

Sistematik fiziksel bilimlerin keşfinden ve kimyasal endüstrinin büyümesinden çok çok önceleri, 5000 yıl kadar önce Hindistan da doğal lifler indigo gibi suda çözülmeyen pigmentlerle boyanıyordu. Boyamacılığın tarihine bakıldığında ilk renkli kumaş örneklerine MÖ. 2500 yıllarının da öncesine ait Mısır mezarlarında rastlanmaktadır. Bitkilerin kökleri, sap, gövde ve yaprakları, meyveleri, çekirdekleri ve dikenleri ya da böcek ve kabuklular 19. yüzyılın sonlarına kadar renklendirme işlemlerinde kullanılmışlardır. Orta Çağ boyunca Avrupalı boyacılar boyalarını Orta ve Uzak Doğu'dan ithal etmişlerdir. 15. ve 16. yüzyıllarda daha önce bilinmeyen doğal boyaların keşfiyle bu boya kaynakları Amerika'ya kadar uzanmıştır.

Doğal boyaların uygulanması sırasında tekstil materyalinin metal tuzları ile işleme sokulması (mordanlanması) ile renk elde edilmesi sınırlı bir genişliğe sahipdi. Mavi renk sadece "İndigofera Tinctoria" bitkisinin yapraklarından elde edilen indigo ile sağlanmakta ve yüksek ışık haslığı nedeniyle büyük değer taşımaktaydı. Bu durum kalite faktörünün eski çağlarda bile önemli olduğunu göstermektedir.

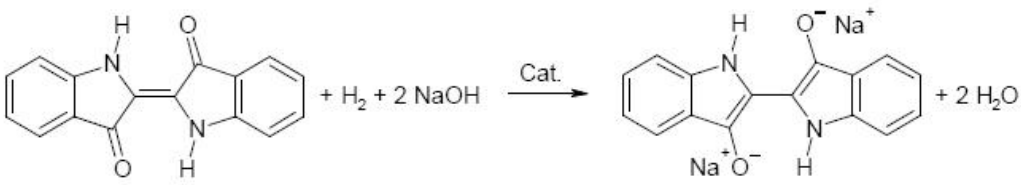


Şekil 2.4: İndigo bitkisi (Indigofera Tinctoria L.)

Bu bitkinin tarımı Hindistan'da 4000-5000 yıldan beri yapılmaktadır. Ağaç küplerde doğal fermentasyon ile indirgenen indigo bu uygulanış şekliyle daha sonraları küp boyarmaddelerinin isminin doğmasına neden olmuştur. Günümüzde indigo, sentetik olarak da elde edilmektedir. Sentetik indigo; N-fenilglisin ve N-fenilglisin-o-karbonik asit kullanılarak elde edilmektedir.

2.5.3. İndigo Boyarmaddelerin Özellikleri

Küp boyalarının bir sınıfı olan ve onlara adını veren indigo suda çözünmez ve elyafa nüfuz etmez. İndigo boyamacılıkta, boya elyafın içine kadar penetre (boyanın elyaf içerisine nüfuz edebilmesi) olmaz, çeper boyama yapılır. Bu özellik, denim kumaşın yıkama, taşlama ve değişik son işlemleriyle son şeklini almasına olanak sağlar. Suda çözünmesi ancak alkali ve indirgen ortamda mümkün olan indigonun suda çözünen bu şekline sodyum leyko indigo adı verilmektedir. Şekil 2.3. 'de sodyum leuko oluşama reaksiyonunun basit bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.5: Sodyum leyko oluşama reaksiyonu

2.5.4. İndigo Boyama Prensipleri

Suda çözünmeyen indigo önce indirgenerek çözünür hale getirilmelidir. İndigo boyamacılığında, normal küp boyarmaddeleriyle boyamada olduğu gibi başlıca kullanılan indirgen madde hidrosülfit ya da hidro olarak adlandırılan sodyum ditiyonittir. Hidrosülfitin indirgeme potansiyeli bütün pratik gereksinimlere cevap verebilmektedir. Diğer indirgen maddeler ise özel amaçla kullanılmaktadır ya da henüz pratikte kabul görmemiştir. Hidrosülfitin parçalanma reaksiyonları Tablo2.6'da.gösterilmektedir.

Çizelge 2.4: Hidrosülfitin parçalanma reaksiyonları

Sodyum ditiyonit (hidrosüfit), $Na_2S_2O_4$ Ditiyonit iyonunun yapısı: $[O_2S{-}{-}SO_2]2-$
a) Hidrolitik parçalanma: Nötr ortam: $2Na_2S_2O_4 + H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3$ Alkali ortam: $2Na_2S_2O_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3 + H_2O$
b) Atmosferik oksijen ile reaksiyon (alkali ortam) $Na_2S_2O_4 + 2NaOH + O_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$
c) Hidrojen peroksit ile reaksiyon (alkali ortam) $Na_2S_2O_4 + 3H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow 2Na_2SO_4 + 4H_2O$

Boyama sırasında kimyasal sistem indirgeme ve oksidasyondan oluşmaktadır.

- İndirgenme:

$$\text{İndigo} + Na_2S_2O_4 + 4NaOH \longrightarrow \text{Leyko indigo} + 2Na_2SO_3 + 2H_2O \qquad \textbf{(2.27)}$$

- Oksidasyon:

$$\text{Leyko indigo} + ½\ O_2 + H_2O \longrightarrow \text{İndigo} + 2\ NaOH \qquad \textbf{(2.28)}$$

$$\text{İndigo} + Na_2S_2O_4 + 2NaOH + ½\ O_2 \longrightarrow \text{indigo} + 2Na_2SO_3 + H_2O \qquad \textbf{(2.29)}$$

Mavi renkli indigo suda çözünmediği için hidrosülfit – kostik bileşiği ile suda çözünen formu olan sodyum leykoya indirgendiğinde çözelti sarı renkli olur. İndirgenme sonucunda sarı renge dönen indigo selülozu boyar ve lif üzerindeki bu indirgenme ürünü, hava oksijeni tarafından mavi renkli indigoya yükseltgenir.

Hidro, nötral ve asidik çözeltilerde stabil olmamasına rağmen kuvvetli alkali koşullarda hava yokluğunda stabildir. Atmosferik oksijene karşı hassas olduğundan ortamda her zaman hidrosülfit fazlası olmalıdır. Alkali ortamda, atmosferik oksijen varlığı söz konusuyken hidrosülfit NaOH i tüketerek okside olur ve sodyum sülfit oluşur.

İndirgeme reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan sıcaklık 50°C ve küpleme süresi yaklaşık 30 dakikadır. İndirgeme tamamlandığında küp sarıya döner ve temiz bir cam daldırılıp çıkarıldığında 12-15 saniyede yeşile döner. Berrak ve sarı değilse yada yeşile çok çabuk dönüyorsa bir miktar daha hidrosülfit eklenmelidir. Hidrosülfit fazla çalışıldığında ise düzgünsüz boyama meydana gelir ve ekolojik zarar artmaktadır.

2.5.5. Boyama Teknikleri

İndigo boyamada temelde iki farklı teknik söz konusudur:

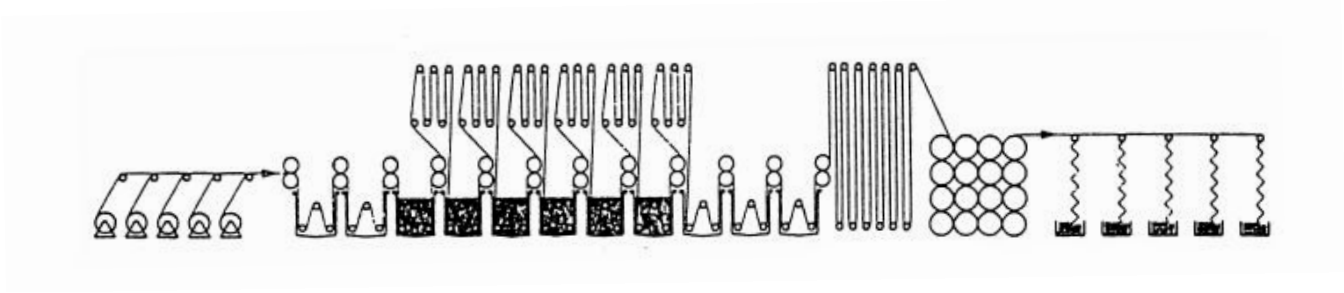
- Klasik metot; çözgü çekme, çözgü halatlarının boyanması, halat halindeki ipliklerin açılarak levende alınması ve haşıllama
- Açık en çalışma; direkt olarak çözgülerin boyanması, haşıllanması

Bu çerçevede indigo boyamacılığında kullanılan 3 tip yöntem vardır.

1) Halat Boyama(Rope Dyeing)
2) Açık En Boyama (Slasher Dyeing)
3) Çevirmeli (Loop Dyeing)

2.5.5.1 Halat Boyama(Rope Dyeing):

Halat boyama tekniği indigo boyamacılığında kullanılan en eski yöntemdir.



Şekil 2.6: Halat boyama prosesi akım şeması

Bu yöntemde 305-420 çözgü ipliği halat haline getirilerek boyama yapılır. Bu halatların uzunluğu 25.000 metreye kadar ulaşabilmektedir. İlk adımda 305-420 adet uç herhangi bir iplik tansiyon kontrolü olmaksızın tek bir kablo veya halat haline getirilir ve tops üzerine sarılır (tops uzunluğu yaklaşık 15.000 m). Daha sonra topsların 12-40 tanesi kontinu boyama hattında boyanır kurutulur ve kovalara alınır. Son adımda kovalardaki halatlar açılır ve çözgü levendine aktarılır. Ardından leventler haşıllanır ve dokuma leventlerine sarılır.

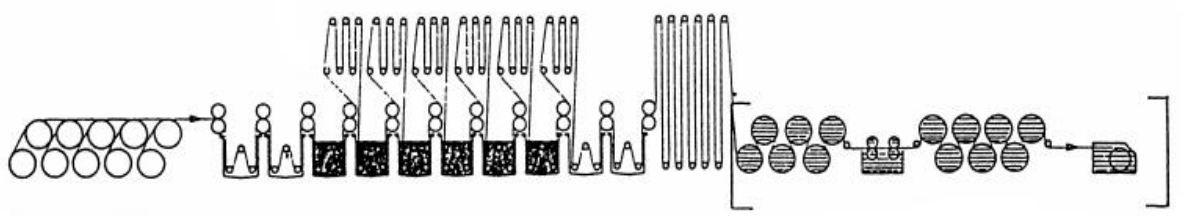
Halat Boyama yönteminde indigo hattında 5 ila 10 daldırma teknesi ile çalışılmaktadır. Her bir daldırma teknesindeki geçiş uzunluğu 10 m dir. Hava pasajının uzunluğu ise 40 m (=120 sn) dir. İplikler kaymaları önlemek amacıyla eşit gerilime tabi tutulurlar. Ancak halat dyeing tekniğinde diğer yöntemlere göre daha fazla iplik kopuşu gözlenmektedir.



Şekil 2.7: Halat boyama prosesi boyama tekneleri

2.5.5.2. Çevirmeli Boyama:

Çevirmeli boyama tekniğinde çözgü iplikleri açık haldedir.



Şekil 2.8: Çevirmeli boyama prosesi akım şeması

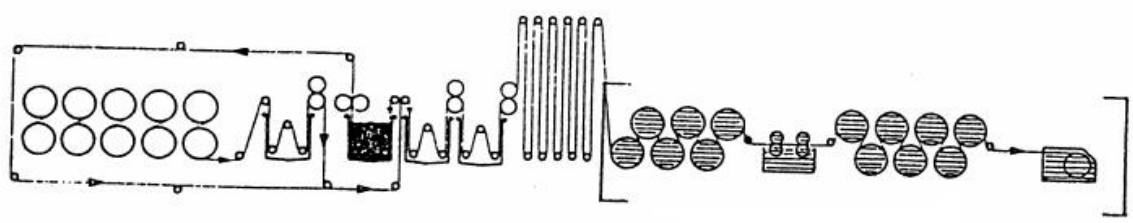
Çevirmeli boyamada ipliklerin aynı banyoya birkaç kez daldırılması söz konusudur. Genelde indigo boyamacılığında 6 boya banyosu söz konusudur. Çevirmeli tekniğinde "Twin Pad" olarak adlandırılan emdirme teknesine iplikler 4 kez daldırılmaktadır.



Şekil 2.9: Çevirmeli boyama prosesi boyama tekneleri

2.5.5.3. Açık En Boyama:

Açık en boyama tekniğinde çözgü iplikleri açık haldedir.



Şekil 2.10: Açık en boyama prosesi akım şeması

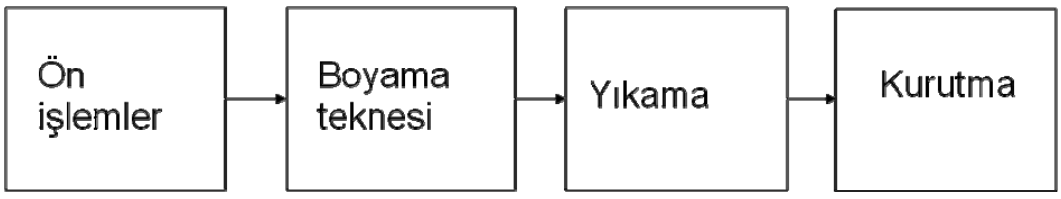
Bu yöntemde, 350-400 adet 50.000 m uzunluğunda ipliklerden oluşan 12-16 adet tansiyon kontrollü çözgü levendi açık en hattının önüne yerleştirilir. Açık en hattı continue boyama, kurutma, haşıl ve çözgü çekmeyi tek bir işlem döngüsü ile sağlar.



Şekil 2.11: Açık en boyama prosesi

2.5.6. İndigo Boyama Prosesi:

Boyama için takip edilen işlemler aşağıdaki gibidir. Fakat bu işlemlerde tiplere göre farklılıklar olabilmektedir.



Şekil 2.12: İndigo boyama akım şeması

2.5.6.1. Ön İşlemler (ön ıslatma, yıkama ve gerekiyorsa zemin boyama) :

a) Ön Islatma: Boyamada standart prosestir. İlk teknelerde olur. Ham iplik hidrofob bir yapıya sahiptir. Bu yüzden bir ön ıslatma işlemine tabi tutulur ve ipliğin her tarafının ıslanmasını ve boya almasının kolaylaşması sağlanır. Islatıcı madde olarak su ile birlikte; suyu yumuşatmak için Trilon TB, Primasol NF(ıslatıcı madde), Kostik ve Cottoclarin maddeleri kullanılır.(Kostik; boyanın ipliğe afinitesini artırır.)



Şekil 2.13: Ön ıslatma prosesi

b) Yıkama: Ön ıslatıcı madde olarak kullanılan Primasol NF, boya banyosunda köpük kesici etki yapar. Boyamada oluşan köpük, boya maddesinin (tekne içerisindeki), oksijen ile temasını önler. Bu yüzden Primasol fazlası yıkama neticesinde iplik üzerinden uzaklaştırılır.





Şekil 2.14: Ön yıkama prosesi

c) Zemin Boyama: Zemin boyama yapılacak tipler için uygulanır. Zemin boyama yıkama sonucunda değişik renk efektleri elde etmek için kullanılır. Zemin boyama için; indantren boyalarda kullanılmaktadır.

d) Yıkama: Zemin boyamada kullanılan; kostik ve hidrosülfit indirgeme maddelerinin ve tutunamayan kükürt veya indantren boyaların uzaklaştırılması için yıkama yapılır.

Bütün bu ön işlemler ilk teknelerde gerçekleştirilir ve boyama teknelerine iplikleri boyanmak üzere aktarılır.

2.5.6.2. Boyama

İndigo boyama için boya maddesi; ‘indigo stok vat’ olarak boya mutfağında hazırlanır. Halat halindeki iplikler, teknelerdeki boya banyolarından geçirilerek boyama yapılır. İndirgenmiş indigo banyodan yukarıya doğru çıkarılarak başta ki sarı rengi boyanın oksitlenmesi ile yeşerir ve diğer banyoya girerkende mavi rengi alır. Tekne sayıları, tiplere göre değişiklik gösterir. İndigonun ipliğe olan ilgisi(afinitesi) az olduğundan boyama işlemi minimum 4 maksimum 10 teknede tekrarlanır. Teknedeki daldırma zamanı makine ise hızına bağlı olarak değişmektedir. Makine hızı da tiplere göre farklılıklar gösterir. Baskı silindirleri belirli basınçlarda ipliğe bastırarak boya almayı, hızlı yükseltgemeyi sağlar. Tekne içerisinde boya, kostik ve hidrosülfit bulunmaktadır. Hidrosülfit; indirgen madde olarak, kostik ise pH ayarı için kullanılmaktadır. Kostik ve hidrosülfitin esas amacı boyayı suda çözüp, life karşı afinitesini arttırmaktır.



Şekil 2.15: Boyama prosesi

Hava Pasajının (air pasage) amacı; boya teknesinden çıkan indirgenmiş indigonun havadaki oksijen ile yükseltgenmesini (oksitleme) sağlamak yani suda çözünmez hale getirip iplik üzerinde sabitlemektir. Oksidasyon süresi, fan kullanımı ile kısaltılabilir. Daldırma ve hava pasajı arasında gerçekleşen bu işlem tiplere göre değişen sayıda teknelerde yapılır. Ayrıca düşük boyama sıcaklığı indigonun difüzyonunu azaltır. Soğutma düzenekleri pahalı olduğu için kullanılmaz. Tüm yıl boyunca sabit boyama sıcaklığı sağlamak için, boyama sıcaklığı en sıcak mevsime göre ayarlanır. Hızlı ve tamamlanmamış oksidasyon, oksitlenmiş indigonun ipliğin içine difüzyon edememesi nedeniyle, ring efektini artırır. İyi ring efektinin pH’ı 11,5 olmalıdır. Az olursa suda çözünmeyen yağ asidi oluşabilir. Fazla olursa difüzyon artar. Boyanmış halat halindeki iplikler yıkama teknelerine gelir.

2.5.6.3. Yıkama

İpliğe tutunamamış indigo boyasının ve kullanılan kimyasal maddelerin uzaklaştırılması sağlanır. Yıkama işlemi, boyanmış halatların su dolu banyolardan geçirilerek yapılır. Halatların açılmasını ve sonraki işlemlerde kolaylık sağlamak içinde 5. tekneye katyonik yumuşatıcı ilave edilir.



Şekil 2.16: Son yıkama prosesi

İndigo I de yıkama tekneleri yalnızca yıkama işlemi yaparken; indigo II ve III de indigo boya üzerine farklı boyalar atılabilen topping boyama işlemi için de kullanılabilir.

2.5.6.4. Kurutma Barabanları



Şekil 2.17: Kurutma barabanları

Boyanmış ve yıkanmış olan halatlar, kurutma barabanlarında kurutma ve nemlendirme işlemine tabi tutulurlar. Nem, halat açma prosesinin randımanı için gereklidir.

Bütün bu işlemlerden geçen halatlar; halat açma prosesine gönderilmek üzere sepetlerde stoklanır.

3. LİTERATÜR

Yürütülen çalışma çerçevesinde yapılan literatür araştırmaları aşağıdaki verilmiştir.

3.1. Elektrokimyasal Yöntemlerle Yürütülen Çalışmalar

Daneshvar ve diğerleri (2007), yaptıkları çalışmada monoazo sınıfından suda çözünebilen asidik bir boyar madde olan ve özellikle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan C.I. Acid Yellow 23 boyar maddesi içeren örneklerinde elektrokoagülasyon yöntemi ile renk giderimine etki eden parametreleri ve spesifik enerji tüketimini incelemişlerdir. Bu çalışmada alüminyum ve demir elektrotlar anot olarak, çelik elektrot ise katot olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak NaCl, pH ayarı için de NaOH ve H_2SO_4 kullanılmıştır. Öncelikle akım yoğunluğu, başlangıç boya konsantrasyonu, başlangıç pH'ı ve elektroliz süresi gibi işletme parametreleri optimize edilmiştir. Daha sonra iletkenlik, elektrotlar arası mesafe ve elektrot geçiş alanının optimum şartlar altında spesifik elektrik tüketimine etkisi incelenmiştir. Akım yoğunluğu 2.5 mA/cm^2 seviyesinde, renk giderimi % 20 iken, akım yoğunluğu 12.5 mA/cm^2 seviyesine çıkarıldığında renk giderimi % 98 olmuştur. Bu sistem için optimum akım yoğunluğu 11.25 mA/cm^2 olarak seçilmiştir. Ayrıca başlangıç boya konsantrasyonunun etkisine bakıldığında artan boya konsantrasyonlarıyla boya giderim verimi azalmaktadır. Yöntem 20-200 mg/L arası boya konsantrasyonlarında uygulanmıştır ve 5 dakikalık arıtma süresi için 50 mg/L boya konsantrasyonu optimum olarak belirlenmiştir. pH'ın etkisi incelendiğinde ise pH 5-9 arası renk giderim verimi sabit kalmıştır. pH<2 en düşük giderim gözlenirken, pH>9 dan sonra giderim verimi artmıştır. C.I. Acid Yellow 23 boyar maddesi için optimum pH 6 olarak belirlenmiştir. Elektrotlarda ise bu sistem için renk gideriminde demir elektrotların alüminyum elektrotlardan daha etkili olduğu gözlenmiştir. Al elektrotta akımın 16 kat daha artması ilave olarak ancak % 11 renk giderimi sağlayabilmiştir. Sonuç olarak 50 mg/L C.I. Acid Yellow 23 boya içeren çözeltilerde pH 6 da, 5 dakika arıtma süresince ve 112.5 A/m^2 akım yoğunluğunda renk % 98 ve KOİ % 69 giderilebilmiştir. Elektrot geçiş alanı, iletkenlik ve elektrotlararası mesafe

azaltıldığında, pilin voltajı ve spesfik enerji tüketimi azalmıştır (Daneshvar ve *diğ*., 2007).

Bir çalışmada ise elektrokoagülasyon yöntemiyle Azo boyası (Acid Red 14) içeren bir çözeltinin renk gideriminde elektrot bağlantı şekillerinin proses verimi üzerine etkisi araştırılmıştır (Daneshvar ve *diğ*., 2004). Akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrotlararası mesafe ve çözeltinin pH'sı renk giderimini en çok etkileyen değişkenlerdir. Tek anot ve katodu olan basit bir elektrokimyasal pil sentetik olarak hazırlanan numunede söz konusu değişkenlerin proses verimine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan numunede KOİ 30 mg/L, boya konsantrasyonu 150 mg/L dir. pH 6-9 aralığında, 4 dakikada 8.0 mA/cm^2 akım yoğunluğuyla yürütülen deneyde % 93 renk ve % 85 KOİ giderimi sağlanmıştır. Bir diğer çalışmada seri ve paralel bağlı tek kutuplu elektrotlar ve çift kutuplu elektrotlar denenmiştir. Bu çalışmada birkaç elektrotlu elektrokoagülasyon yönteminin basit bir elektrokimyasal pilden çok daha etkili olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda tek kutuplu elektrodların çift kutuplu elektrotlara göre daha yüksek bir verime sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tek kutuplu elektrodlarda seri bağlantının paralel bağlantıdan daha etkin olduğu sonucuna da varılmıştır **(**Daneshvar ve *diğ*., 2004).

Alinsafi ve diğerleri (2005), reaktif mavi boyar madde içeren tekstil atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımında, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve başlangıç pH'sı gibi işletme parametrelerinin arıtma verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada yapılan deneyler ile biyolojik olarak ayrıştırılabilirlikte bir artış gözlenmiş, KOİ ve renk giderim veriminin ise numunenin yapısına bağlı olduğu saptanmıştır. Optimum elektroliz süresi ve akım yoğunluğunda % 90–95 arasında renk ve % 30–36 arasında KOİ giderimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, elektrokoagülasyonun, reaktif boya içeren tekstil atıksularında (pH 7-10) renk ve toplam organik karbon gideriminde oldukça etkin bir proses olduğu görülmüştür (Alinsafi ve diğ., 2005).

Gürses ve diğerleri (2002), tekstil boyar maddeleri içeren atık örneğinde elektrokoagülasyon yöntemi ile renk giderimi üzerine yaptıkları bu çalışmada akım yoğunluğu, pil voltajı, karıştırma hızı ve elektroliz süresi gibi değişkenlerin renk giderim verimine etkisini araştırmışlardır. Ayrıca MINITAB yazılımını kullanarak istatistiksel hesaplamalar yapmışlar ve elektrod tipi ve boya tipinin renk giderme prosesi üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla da, renk giderme verimi yüksek olan

veriler için deneylerini tekrarlamışlardır. Sonuçlara göre, pil voltajı, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi arttığında renk giderme veriminin de arttığı belirtilmiştir. Ayrıca akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve boya tipinin elektrokoagülasyon prosesi üzerindeki etkisi ise hidroliz türlerinin anot–katot mesafesine ve elektroliz süresine bağlılığı ile açıklanmıştır. Burada boyaların adsorplanma özelliklerinin farklı olması da önemlidir (Gürses ve *diğ*., 2002).

Bir diğer çalışmada Kobya ve diğerleri (2003), bir tekstil endüstrisi atıksu örneğinin demir ve alüminyum elektrodlar kullanarak arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada iletkenlik, pH, akım yoğunluğu ve arıtma süresinin; KOİ ve bulanıklık giderim verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada demir ve alüminyum elektrotlar kurban elektrot olarak kullanıldığında prosesin pH'a bağlı olduğunu göstermişlerdir. Asidik ortamda (pH < 6), alüminyum elektrot ile 3422 mg/L olan KOİ % 61-65 ve 5700 NTU olan bulanıklık % 98 üzeri giderilmiştir ve bu değerler demir elektrodun veriminden daha yüksektir. Demir için ise nötr ve alkali ortamın daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı bulanıklık ve KOİ giderimi verimi ve 10 dakika bir arıtma süresinde alüminyum elektrot için 15.0 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ihtiyaç varken demir elektrot için bu değer 8.0-10.0 mA/cm^2 dir. Ayrıca bu çalışmada genellikle alüminyum için daha düşük olan giderilen kg KOİ başına elektrik tüketiminin (kW/saat) demir için daha düşük olduğunu belirlemişlerdir (Kobya ve *diğ.*, 2003).

Eyvaz ve diğerleri (2006), tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımını teknik ve ekonomik açıdan değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada, demir ve alüminyum elektrotlar tek kutuplu paralel (MP-P), tek kutuplu seri (MP-S) ve çift kutuplu seri (BP-S) bağlantı şekli ile kullanılmıştır. KOİ ve bulanıklılık giderimleri dikkate alınmıştır. Kullanılan atıksuda KOİ 2031 mg/L, bulanıklık 671 NTU dur. 30 A/m^2 ve 15 dakika sabit şartlarıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. KOİ gideriminde her iki elektrot materyalinde asidik ortamın (pH 5) daha uygun olduğu, demir elektrot için çift kutuplu seri bağlı bağlantı şeklinin etkili olduğu, alüminyum elektrotlarda ise her üç bağlantı şekli için birbirine yakın sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Bulanıklık gideriminde, optimum pH'nın elektrot materyaline bağlı olduğu, alüminyum elektrotlar için asidik ortamın (pH 5), demir elektrotlar için ise nötral ortamın (pH 7) daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Demir elektrot kullanıldığında BP-S bağlı sistemde pH 5'te yaklaşık % 70 KOİ giderimi sağlanmıştır ancak MP-S

çalışıldığında yüksek pH'larda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. pH 6-7 değerlerinde en yüksek KOİ giderimi % 90'la MP-S bağlı sistemde sağlanmıştır. Alüminyum elektrotta ise pH 5'te BP-S sistemle % 90 üzeri bulanıklık giderilmiştir. Genel olarak bakıldığında alüminyum elektrotla çalışıldığında 3 bağlantı türünde de KOİ ve bulanıklıktaki en iyi giderim pH 5'te gözlenmiştir. Aynı zamanda yüksek giderim verimlerine yüksek akım yoğunluklarında ulaşıldığı tespit edilmiştir. Ekonomik analiz yaparak bir tekstil fabrikasının atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtılmasının işletme giderlerini hesaplamışlardır. Sonuç olarak bu çalışmada elektrokoagülasyon prosesinin kimyasal koagülasyona göre daha az materyal tüketen, daha az çamur üreten, daha hızlı ve daha ekonomik bir proses olduğunu belirlemişlerdir (Eyvaz ve *diğ*., 2006).

Yaptıkları bir diğer çalışmada Kobya ve diğerleri (2007), tekstil endüstrisi atıksularında elektrokoagülasyon yöntemini elektrotların faklı bağlanış şekillerine göre incelemişlerdir. Bu çalışmada alüminyum ve demir elektrotları tek kutuplu seri (MP-S), tek kutuplu paralel (MP-P) ve çift kutuplu seri (BP-S) olarak bağlanmış olarak kullanmışlardır. KOİ ve bulanıklık giderimlerini prosesin performans kriterleri olarak seçmişlerdir. Çalışılan atıksuda KOİ 2031 mg/L ve bulanıklı 671 NTU dur. Demir elektrot için MP-P, alüminyum elektrot için ise MP-S bağlantı şekillerinin en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir. Yüksek KOİ giderimi için her iki elektrotta da asidik ortamın (pH 5) daha etkili olduğu gözlenmiştir. Alüminyum elektrot ile pH 5'te % 63 KOİ giderimi sağlanırken artan pH ile bu oran düşmüştür ve pH 10'da % 20 giderim sağlanabilmiştir. Bulanıklık gideriminde ise pH 5 te alüminyum elektrot ile % 90 verim elde edilirken demir elektrotta aynı giderim verimi ancak pH 6-7 seviyelerinde gözlenmiştir. Daha sonra ekonomik olarak prosesin değerlendirmesini yapmışlardır. Sonuçlara göre her iki elektrot tipinde en etkili ve ekonomik olan sistemin MP-P bağlı çalışan sistem olduğu anlaşılmıştır. KOİ ve bulanıklık gideriminde alüminyum ve demir elektrotlarda benzer giderim verimlerine ulaşılmıştır ancak daha ekonomik olduğu için demir elektrot kullanımı seçilmiştir. Son olarak yöntemin kimyasal koagülasyonla karşılaştırılmasını yapmışlardır. Benzer KOİ ve bulanıklık seviyelerine ulaşabilmek için yapılan her iki yöntemin maliyet analizinde elektrokoagülasyon yönteminin daha ekonomik olduğu ortaya çıkarılmıştır. İki yöntemi karşılaştırmak için yapılan çalışmada kimyasal koagülasyon için $FeCl_3$ kullanılmıştır. Elektrokoagülasyonda ise demir elektrotlar MP-P olarak bağlanmıştır ve 30 A/m^2 de 15 dakika süre ile arıtım yapılmıştır.

Elektrokoagülasyonda m^3 su başına maliyet 0.245 $ dır ve kimyasal koagülasyonda maliyet bu değerin 3.2 katı yani 0.784 $ olarak hesaplanmıştır (Kobya ve *diğ.*, 2007).

Basiri ve diğerleri(2007) yürütükleri çalışmada sentetik ve doğal atıksulalrın elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile bozunmalarını ve renk giderimini araştırmışlardır. Çalışmada numune olarak mordant red 3 (MR3) içeren sentetik bir atıksu kullanmışlardır. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi Pt anodu ve paslanmaz çelik 304 katodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin büyük bir kısmında, atıksu elektrolitik hücre içerisinden geçrilirken yüksek oksidasyon güçüne sahip kimyasallar sayesinde organik maddeleri küçük ve zararsız organik maddelere, karbondioksite ve suya okside etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda % 86 KOI, %100 renk giderimi elde etmişlerdir. Düşük pH'larda, voltaj ve klor konsantrasyolarındaki azalmanın, KOI ve renkte de azalmaya neden olacağını saptamışlardır**.** (Basiri ve *diğ.,* 2007)

Moreno-Casilas ve diğ (2007), elektrokoagülasyon yöntemi ile KOİ giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada aynı firmanın ürettiği 3 farklı elektrokoagülasyon ünitesini kullanmışlardır ve hepsinde Fe elektrot ile çalışmışlardır. Yapılan analizler sonucunda KOİ gideriminin negatif değerlerden %90'lara kadar değiştiğini gözlemişlerdir. Bunun nedeni EDTA gibi bileşiklerin, Fe iyonları ile çözünen bileşikler oluşturarak KOİ miktarının artmasına yada glikoz, laktoz, izopropil alkol ve fenol gibi bileşiklerin Fe iyonları ile reaksiyona girmeyerek hiç giderim olmamasına sebep olmalarıdır. Sodyum asetat ve benzeri tuzların varlığı çok az giderim olmasına sebep olmuştur ve beklendiği gibi yağ-gres, AKM, bulanıklık, fekal koliform elektrokoagülasyon yöntemi ile etkin şekilde giderilebilmiştir. KOİ gideriminindeki bu çeşitliğin; pH 7.5 in üzerinde Fe elektrotlar daha iyi çözünür olmasına ve oluşan flokların daha verimli oluşuna , Fe(II) ve Fe(III) ile oluşan bileşiklerin reaktifliğine, oluşan bileşiklerin çözünürlüğüne, bitiş pH değerine ve elektrot materyaline bağlı olduğunu açıklamışlardır (Moreno-Casilas ve *diğ.,* 2007),

Koparal ve diğ.(2007), yürüttükleri çalışmada C.I. Basic Red 29 çözeltisinin ve tekstil atıksuyunun pırlanta anodu kullanılarak elektrokimyasal bozunmasını ve zehirliliğinin azaltılmasını araştırmışlardır. C.I. Basic Red 29 çözetisinin elektrokimyasal oksidasyonunu, günümüzde araştırmacıların büyük rağbet gösterdiği tekrar sirkülasyonlu kesikli tipdeki BTT (bipolar damlatmalı kule) reaktörlerinde,

raschig halkalı BDD (boron-doped diamond) elektrotlarıyla yürütmüşlerdir. Çalışmanın solisyonunu, distile su kullanılarak B29 ile hazırlamışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonlarının, elektrodu destekleyecek Na_2SO_4 konsantrasyonunun, akım yoğunluğunun, akış hızının ve başlangıçtaki pH'ın giderim verimi üzerindeki etkisini araştırmışlar ve pratik çalışmalarda %99 üzerinde BR29 giderim verimi elde etmişlerdir. Optimum deneysel koşullar belirlendikten sonra tekstil atıksuyundaki renk ve KOİ'nin giderimini incelemişlerdir. Teksitl atıksuyuyla birlikte renkte %97.2 ve KOİ'de %91 giderimi $1mA/cm^2$ akım yoğunluğunda elde edildiğini saptamışlardır. Microtox zehirlilik testleri hem BR29 çözeltisiyle hemde optimum deneysel koşullar altındaki tekstil atıksularıyla yapmışlar ve sonuçta başlangıç değerlerini göz önüne alarak azalma tespit etmişlerdir. Sonuçlara göre BDD anodu BR29 ve KOİ'in bozunmasında ve aynı zamanda zehirliliğin azaltılmasında kullanılan tek metariyel olduğunu saptamışlardır (Koparal ve *diğ.,* 2007),.

Bozik ve diğ.(2008) Yaptıkları çalışmada vat ve sülfür boyaların oksidasyon ve redüksiyonun ekolojik acıdan zararlarını araştırmışlardır. Ayrıca gelişme aşamasında olan ve yakın gelecekte uygulanabilecek önemli alternatiflerden bahsetmişlerdir. Yüksek indirgeyici bir madde olan sodyum dithionite ($Na_2S_2O_4$), yüksek miktarda sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve ayrıca ürün olarak zehirli sülfit ve tiyosülfat üreticeğini saptamışlardır. Sonuç olarak atıkların arıtılmasında yüksek miktarda hidrojenperoksit ve alkali ortam gerekmekte olduğunu ve bununda üretim maliyetini arttıracağını belirtmişlerdir. Organik biyo-ayrışmayı azaltıcı maddeler, enzimler, katalitik hidrojenasyon ve ayrıca doğrudan veya dolaylı elektrokimyasal indirgeyici maddeler (elektron taşıyıcılarına hizmet eden) kullanmışlardır. Elektrokimyasal indirgeyici olarak grafit elektrotlar kullanarak indirgenmeyi boya molekülü radikali veya indigoya uygulamışlardır. Ultrason, manyetik alan ve UV gibif tekniklerin sadece klasik oksidasyon-redüksiyon proseslerinde kullanıldıkları tekdirde etkili oldukları gözlenmiştir. Yapılan araştırmalar ışığında bütün bu atıkların çevresel yararları olmasına rağmen hala tatmin edici alternatif oksitleyici veya indirgeyici madde günümüzde bulunmadığı sonucuna varmışlardır (Bozik ve *diğ.,* 2008)

Zaroual ve diğ. (2006) yürüttükleri çalışmada, tekstil atıklarına uygulanan elektrokoagülasyon mekanizmalarıyla ilgili çalışmalara katkıda bulunmayı amaçlamışlardır. Zaman ve elektroliz güçü gibi işletme parametrelerinin renksizleştirme ve KOI giderim verimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır.

Çalışmalarında demir elektrotlar kullanmışlar ve kesikli reaktörlerde yürütmüşlerdir. Sonuç olarak 3 dakika içinde, 600 mV potansiyle rengin %100'nü ve KOI'nın %84'ünü gidermişlerdir. Ayrıca kolloidlerin destabilize olup çökelmesinde zeta poatnsiyelinin önemli bir etkisi olduğundan elektrokoagülasyon mekanizmasının açıklanmasında zeta potansiyelinin üzerinde durulması gerektiğini belirtmişlerdir (Zaroual ve *diğ*., 2006).

Yapılan diğer bir çalışmada Korbahti (2007), tekstil boya atıksularının elektrokimyasal arıtımının yüzey optimizasyonuna gösterebileceği tepkiyi araştırmışlardır. Levafix Blue CA, Levafix Red CA and Levafix Yellow CA reaktif boyaları içeren tekstil atıksularının elektrokimyasal artımını, kesikli elektrokimyasal reaktörde, NaCl elektroliti içerisinde, demir elektrotlar üzerinde gerçekleştirmişlerdir. 400 mg/L ila 2000 mg/L gibi yüksek sayılabilecek bir aralıkta boya konsantrasyonunu içere sentetik bir atıksu hazırlamışlardır. Tekstil boya atıksularının elektrokimyasal arıtımının optimize edilmesi için, 28 oc reaksiyon sıcaklığında renk ve bulanıklık giderimi maksimize edilmeden önce ki akım yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu minimize edileceği yerde RSM (response surface methodology) kullanmışlarıdır. Özel maliyet kısıtlamaları altında oluşturulan optimum şartlar, yüksek oranda Levafix Blue CA, Levafix Red CA and Levafix Yellow CA reaktif tekstil boyaları; sırasıya 6.7 mA/cm2, 5.9 mA/cm2 and 5.4 mA/cm2 akım yoğunluğu ve 3.1 g/L, 2.5 g/L and 2.8 g/L NaCl konsantrasyonu, elde edilmesinde önemli rol oynadığını tespit etmişlerdir. Optimum şartlar altında boyanın tamamıyla beraber Levafix Blue CA, Levafix Red CA and Levafix Yellow CA reaktif tekstil boyalarının sırasıyla KOI ve bulanıklığını 32% ve 82%, 37% ve 88%, 33% ve 94% verimleriyle gidermişlerdir (Korbahti 2007).

Raju ve diğ. (2008), yürütükleri çalışmada, sentetik polyester giyisi üreten bir tekstil endüstrisi atıksuyunun, elektrokimyasal teknikler kullanarak arıtımını incelemişlerdir. İlk olarak elektrokoagülasyon yöntemiyle askıda madde (AKM) giderimine bakmışlardır. Çelik ve alüminyum anotlarını denemişler ve sonuç olarak alüminyum anodunun AKM giderimden etkili olduğunu saptamışlardır. Alüminyum elektrodlarıyla KOI konsantrasyonununda 1316 mg/l 'den 429mg/l'ye indiği gözlenmiştir. Elektrokoagülasyondan sonra grafit ve titanyum kaplı $RuO_2/IrO_2/TaO_2$ anotlar kullanılarak elektrooksidasyon uygulamasına bakmışlardır. Elektrooksidasyon süresince KOI ile beraber klor iyonlarına da bakılmış ve Cl^-

iyonun etkilerini tartışmışlardır. Ölçümler elektrooksidasyon süresince klor iyonunun konsantrasyonundaki azalmanın serbest klorun meydana gelmesini ifade ettiğini göstermiştir. KOI giderimine akım yoğunluğunun ve elektrod metaryelinin etkisini ve Al elektrodun varlığında, klor iyon konsantrasyonundaki azalmanın ve KOI gideriminin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca grafit elekrotlarının ICE değeri %45 falza halbu ki titanyum kaplı $RuO_2/IrO_2/TaO_2$ anotlarda %10 olduğunu, ICE'nın akım yoğunluğunun azalmasıyla arttığını ve enerji tüketiminin akım yoğunluğu azalmasıyla azaldığını tespit etmişlerdir (Raju ve *diğ*., 2008).

Yapılan bir diğer çalışmada Can ve diğ. (2005), elektrokoagülasyon(EC) yöntemi ile tekstil atıksuyundan KOI giderimine, başlangıçta eklenen Poli alüminyum klorür(PAC) ve alum gibi kaogülantların etkilerini araştırmışlardır. İki tuzda kimyasal koagülasyonda aynı performansı göztermişlerdir, fakat kombeni edilmiş elektrokoagülasyonda(ECE) uygulanan toplam alüminyum miktarına bağlı olarak PAC'lerin yüksek KOI hızı ve giderim verimliliğine sahip olduğu saptanmıştır. Aynı işletme maliyetlerinde, 5 dakikalık işletme sürelerinde, ECE ve EC yöntemlerinden giderilen KOI miktarı başına % 80 ve % 23 verimi elde etmişlerdir (Can ve *diğ.,* 2005).

Vlyssides ve diğ.(1999), yürüttükleri bir çalışmada reaktif azo boyama işleminden kaynaklanan tekstil atıksularının Ti/Pt anodu ve paslanmaz çelik304 katodu kullanarak elektrokimyasala olarak artımını araştırmışlardır. Atıksu elektrolitik hücre içinden geçirildiğinde, yüksek oksidasyon gücüne sahip kimyasallar (klor, oksijen, hidroksil radikali ve diğer oksidantlar) sayesinde, organik maddeleri karbondioksit ve suya okside etmişlerdir. Kesikli olarak yürüttükleri bir çok deneyde laboratuar ölçekli, pilot tesiste ve ham atıksuya başlangıçta eklenen HCl'e ve bekleme süresine uygun olarak bütün sonuçları rapor etmişlerdir. 2 ml HCl'ın %36 'sı eklendiğinde ve 0.89 A/cm^2'de 18 dakikalık elektroliz sonrasında % 86 KOİ, %71 BOİ5, %100 ADMI birimi renk ve %35 TKN giderim verimi elde etmişlerdir. KOI/BOI oranı 2.16'dan 1.02'ye düşürüldüğünden atıksuyun biyolojik ayrışabilirliğinin arttığı saptamışlardır. Aynı zamanda elektrodun verimi 170 g/h.A.m2 ve KOI'nın ortalama enerji tüketimi 21 kW.h/kg olduğunu belirlemişlerdir. Bütün bu sonuçlardan, bu elektrolitik yöntemin tekstil boya atıksularının oksidasyonunda veya biyolojik arıtma öncesinde ön arıtma olarak detoksifikasyon ve renk giderimi amacıyla kullanımının etkili olacağını elde etmişlerdir (Vlyssides ve *diğ*., 1999),.

Chatzisymeon ve diğ.(2006) yürüttükleri çalışmada tekstil atıklarının titanyum-platin-tantalum anotları üzerinde ki elektrokimyasal oksiadayonunu araştırmışlardır. Kesikli deneyleri, KOİ'si 281 mg/L ve toplam konsantrayonu 361 mg/L olan yüksek renge sahip senteteik atık içeren 16 tane tekstil boyasının karışımını kullanarak; akım yoğunluğu 5, 10 ve 20 A, NaCl konsantrosayonu 0.5, 1, 2 ve 4 % ve tekrar devir hızı 0.81 ve 0.65 L/s'de içten tekrar geri devirli elektrolik pil ile yürütmüşlerdir. Ayrıca mevcut boyahane çıkışının; KOİ'si 404 mg/L ölçülmüş çeşitli organik ve inorganik bileşikler içerdiği belirtilmiştir. Çıkış suyunun renksizleştirilmesini 10-15 dakikalık arıtmayla başarmışlar ve bu arıtma sırasında az enerji kullanmışlarıdır. diğer taraftan mineralizasyonun boyutu işletme koşullarına ve çıkış türüne bağlı olarak 18 dakika sonunda 30 ve 90% arasında farklılık gösterdiği belirtmişlerdir. Genel olarak, artıma performansının akım yoğunluğunu ve tuzluluğu arttırdığını ve çözeltinin pH'ını azalttığını kanıtlamışlardır. Ayrıca bozunmayı önlemek için kullanılan elektrolitin klorür (e.g. $FeSO_4$ veya Na_2SO_4) içermediği belirtmişlerdir. Mevcut çıkışta Vibrio fischeri bakterisinden kaynaklanan akut zehirlilik az olmasına karşın takip eden arıtmalarda aniden arttığı gözlenmiş ve bu önerinin ürünlerden kalıcı zehirlilik oluştuğu tespit edilmiştir (Chatzisymeon ve *diğ.*, 2006).

Yapılan bir diğer çalışmada Roessler ve diğ. (2004) sabit yataklı grafit granüllerinde vat boyaların direk elektrokimyasal indirgemisini incelemişlerdir. Vat ve sülfür boyalarının, boyama işleminde gerekli olan indirgeyici maddelerin geri dönüşümünün olmadığının ve problemli atıkların açığa çıkmasına sebep olduklarını belirtmişlerdir. Birkaç vat boya ve bunların çifter olarak grafit granüllere sahip sabit yataklı anotta karıştırılmış hallerinin elektrokimyasal indirgenmelerini laboratuvar ölçekli pilot çalışmada spektrometrik deneylerle araştırmışlardır. Suda çözünen leyko boyalarının ürünlerini üreten prosesin, çevre dostu olduğunu saptamışlardır. Artı olarak sadece boya ve iki boyar madde karışımlarını da incelemişlerdir. Değişik molekül yapılarının kinetiğine ve ilk olarak anlaşılması gereken reaksiyon mekanizmasına etkisi, hesaplanan moleküller parametreler ve mevcut indirgeme hızı ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir (Roessler ve *diğ.,* 2004).

3.2. Atıksu Olarak İndigo Kullanılan Çalışmalar

Vautier ve diğ. (2001) yaptıkları çalışmada indigo ve indigo carminin hem suçul ortamda heterojen olarak askıdaki hemde katı yüzeyindeki TiO_2/UV fotokatalitik

bozunmasını araştırmışlardır. Rengin gideriminde,TiO_2/UV esasli fotokataliz boyayı dönüşümlü olarak okside edebileceğini ve bunu yaparken de CO_2, NH_4^+, NO_3^- ve SO_4^{2-} içine karbon, nitrojen ve sülfür heteratomlarını minimize ederek dahil edeceğini saptamışlardır. Ara kademelerdeki ürünler dikkatle tanımlanarak detaylı bozunma yolları bulmuşlardır. TiO_2/UV fotolatalizi tekstil endüstrisindeki seyreltilmiş atıksuların arıtılmasında ilerleyen zamanlarda uygulanabilecek bir yöntem oldugu sonucuna varmışlardır. Titanyum'un görünür ışınlarla yayılması boyanın fotolik indirgenmesiyle renkgin giderildiğini ve bunun da pigment gurubunun çift bağlı konjike sistemini kırmasıyla yaptığını belirtmişlerdir. Fakat toplam organik karbonda(TOC) ve inorganik iyonların açığa çıkmaması sebebiyle renk gidriminde molekülün bozunması meydana gelmediğini saptamışlardır. Bu benzerlik görünür titanyum yayılmasıyla kışkırtılan boya moleküllerinin elektron transferindeki reaksiyon stokiyometrisiyle olduğu belirtilmiştir. İndigonun çözünürlüğünün az (≈2ppm), katı formunda bozunmanın karasız olmasından dolayı fotokatalitik katı-katı tipi reaksiyonlarla titanyumla karıştırmışlardır. Katı indigonun bozunmasında ve renginin giderilmesindeki incelemeler, kendini temizleyen titanyum kaplı nesnelerin (cam, çelik, alüminyum, çelik, metaller vb.) geliştirilmesiyle şaşırtıcı sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir (Vautier ve *diğ.,* 2001).

Manu (2007) yaptığı çalışmada indigo boya atıksularından renk ve KOİ' nin giderilmesinde çeşitli koagülan-flokülanları değerlendirmiştir. Denyeler laboratuar ortamında, kimyasal koagülanlar ile sentetik olarak ve gerçek boya numunelerinde ve sıvının ortam sıcaklığında yürütülmüştür. FeSO4, alum, polyelektrolit ve kireçle yapılan çalışmalarda, çıkış suyunda %99'un üstünde renk giderimi olduğunu belirtmiştir. Denim tesis atıksuyunda sırasıyla 2, 2.5 ve 2.5 g/L dozajlarında alum, kireç ve FeSO4 ile arıtım yapıldığında %97, %97 ve %95'in üstünde renk giderimi olduğu gözlenmiştir. Denim proses atıksuyuna da sırasıyla 225, 1000 ve 225 mg/L dozajlarında alum, kireç ve FeSO4 ile koagülasyon uygulandığında %95, %94 ve %87'nin üstünde renk giderimi olduğu gözlenmiştir. 125 mg/L sentetik ve 2.5 gr/L dozajında, gerçek numunede FeSO4 koagülasyonu uygulandığında sırasıyla % 88 ve % 63 KOİ giderim verimi, Alum ile yürütülen koagülasyonda ise 250 mg/L sentetik ve 2 gr/L dozajlarında sırasıyla % 98 ve % 68 KOİ giderim verimi elde etmiştir. Aynı deneyleri kireçle yürüttüğünde 1 g/L sentetik ve 2.5 gr/L dozajlarında sırasıyla % 95 ve % 66 KOİ giderim gözlemiştir (Manu, 2007).

Bir diğer çalışmada Manu ve diğ.(2003) renksizleştirmeyi vat boyayı (C.I. vat blue 1: indigo) ve azo boyaları (Reactive blue H3R and Reactive red HE 7B) içeren bir temsili atıksu ile anaerobik şartlar altında, karışık bakteri kültürleri kullanarak uzun hidrolik bakletme süresinde (HRT) gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarını laboratuar ölçekde temsili pamuk boyama atıksuyu kullanılarak, ortam sıcaklığında (24-/28.8C^0) azo boyalar için 10 gün, indigo boyalar için 5 günlük hidrolik bekletme süresiyle yürütmüşlerdir. Atıksuyun giriş boya konsantrasyonu 100 mg/L'dir ve reaktör 58 günlük bir periyotta çalıştırmışlardır. Bioreaktörün performansını reaktördeki oksidasyon redüksiyon potansiyelini (ORP) izleyerek renk ve KOİ'deki giderim verimini ölçerek değerlendirmişleridir. Mavi ve kırmız boya içeren reaktörlerde KOİ gideriminin 95, 90 ve 92% üstü olduğunu tespit etmişlerdir. Her iki azo boya içeren reaktörde renk gideriminin 98-99% olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca indigo boya içeren reaktörde KOİ gideriminin 90% ve renk gideriminin %95 olduğunu açıklamışlardır (Manu ve *diğ.,* 2003).

Yapılan bir diğer çalışmada Wang ve diğerleri kot yıkama atıksularının koagülasyon, hidroliz/asidifikasyon ve fenton oksidasyon yöntemlerinin kombine edilmesi ile arıtımını araştırmışlardır. Kot yıkama atıksularının tam ölçekli kombine edilmiş arıtma sistemlerinin performansına bakmışlardır. PFS (polymerik ferric sülfat)/kireç ile yapılan kimyasal koagülasyon arıtımında ortalama % 70 KOI, kısmen renk (>50%) giderimi tespit etmişlerdir. Fenton oksidasyonu hidroliz/asidifikasyon ön arıtımıyla beraber yürütüldüğünde BOI'nin efektif bir verimle giderildiğini belirlemişlerdir. Kombine edilmiş proseslerde KOI, BOI, AKM, renk ve aromatik bileşikler sıarasıyla 95%, 94%, 97%, 95% ve 90% giderimiyle ortalama çıkış konsantrasyonları KOI 58 mg/L, BOI 19 mg/L, AKM 4 mg/L ve renk 5(multiple) değerleri gibi tekstil endüstirisi için ulusal deşarj limitlerine uyan değerler elde etmişlerdir. Sonuç olarak yaptıkları çalıma bize kot atıksu konusunda sinerjik avantajlar göz önünde bulundurularak bileşik sistemlerin etkili bir çözüm önerebileceğini göstermiştir (Wang ve *diğ.,* 2008).

Unlu ve diğ. (2009)'nin yürüttükleri çalışmada koagülasyon ve filtrasyo prosesini bir ön arıtma olarak seçip gerçek indigo boya atıksularında çalışmışlardır. Bu iki fizikokimyasal ön arıtma alternatifleri ve nanofiltrasyon yöntemi tekstil endüstrisi tekrar kullanım kriterleri göz önüne alınarak optimize edilmişlerdir. Deney sonuçları koagülasyonun efektif olmadığını ve etkili ön arıtma içinde yüksek dozda koagülan

gerektiğini göstermiştir. 0.45 μm 'lık por çapına membran mikrofiltrasyon ile % 64 renk giderimi, %29 KOİ giderimi sağlamışlardır. Mikrofiltrasyonunu arkasına ulatrafiltrasyon eklendiğinde, mikrofiltrasyon giderimi üzerine % 4 KOİ ve % 62 renk giderimi sağlamışlardır. Nanofiltrasyon ile ön arıtma yapıldıktan sonra mikrofiltrasyon uygulandığında ise %99 renk ve % 97 KOİ verimi elde etmişlerdir (Unlu ve *diğ.,* 2009).

3.2. Elektrokimyasal Yöntemlerle İndigo Atıksularının Arıtımı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

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

Doğan ve diğ.(2004) yaptıkları bir çalışmada tekstil boyası indigonun, elektrokimyasal oksidasyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada esas olarak tekstil vat boyalarının sulu çözeltilerinde bulunan rengin ve KOİ'nin elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle giderimi amaçlanmıştır. Proses, sabit şartlarda Pt cage anot ve Pt foil katod olarak kullanılarak, kesikli tip bölünmüş elektrolitik hücrede yürütmüşlerdir. Elektrodu desteklemek, pH, ultrasonofikasyon ve arıtma zamanı gibi değişkenlerin elektrokimyasal arıtmanın verimi üzerindeki etkisi araştırmışlardır. Asitik koşullarda elektrolizin daha etkili olduğu belirlemişlerdir. pH 1'de, 0.24 mol/dm^3 NaCl konsantrasyonunda, 90 dakikalık elektroliz süresinde %1'lik boyama çözeltisi konsantrasyonuda %100 yakın renk ve %60 KİO giderim verimi elde

etmişlerdir. Volumetrik ve IR spektral araştırmalarda boyada bazı bozulmalar olduğunu görmüşlerdir. Deneysel sonuçlardan, elektrokimyasal arıtmanın konvasyonel arıtmadan önce bir ön arıtma olarak kullanılmasının daha etkili sonuçlar vereceğini saptamışlardır (Doğan ve *diğ*., 2004).

Bechtold ve diğ. (2006) yürüttükleri çalışmada dispers indigonun BDD anodu üzerinde elektrokimyasal olarak renkginin giderimini incelemişlerdir. 0.29mM dispers indigo ve 0.070 Na_2SO_4 içeren çözeltiler, anodik rengi giderilmesinde BDD elektrotlarla kullanılarak başarı olunduğunu belirtmişlerdir. 0.36 'dan 80 mA/cm^{-2} 'ye kadar akım yoğunluğunda değişim gösterdiğini saptamışlardır. 25.1 mM'den yüksek dispers indigp konsantrasyonlarından akım etksininde arttığı görülmüştür. Çalışılmış deney şartlarında elektroliz ürünü olarak oluşan S_2O_82-'nın boyama malzemesinin gideirlmesinde bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Az miktarlarda klorit ile yapılan deneyelerle dispers indigonun renginin giderilmesinin klorittin anodik oksidasyonu sonucu oluşan hipokloritinle alaksı olmadığını ispatlamışlarıdr. Çözünmüş reaktif boyanın anodik renksizleştirilmesinin hızının, proses için seçilmiş koşullarda ticari vat boyaların oksidatif anodik tepkisine direndiğini saptamışlardır. Anodun difüzyon katmanındaki indigo oksidasyon modeli boyanmış kumaşın ağartılması için yapılan deneyleri desteklemediği sonucuna varmışlardır (Bechtold ve *diğ.*, 2006).

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. İncelenen Tekstil Endüstrisi

Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler Karamancı Holding'in bünyesindeki Orta Anadolu Ticaret ve Sanayi İşletmeleri TAŞ'den temin edilmiştir.

Orta Anadolu Ticaret ve Sanayi İşletmeleri TAŞ 1953'te entegre iplik ve dokuma fabrikası olarak kurulmuş, 1986'da yeniden yapılandırılarak %100 pamuklu denim üretimine başlamıştır. 156000 m^2'lik alanda 900 çalışanı ile hizmet vermektedir.

Fabrikada,

- iplik üretimi
- indigo boyama
- terbiye

işlemleri bir arada yapılmaktadır.



Şekil 4.1: Orta Anadolu Tic. Ve San. İşletmeleri A.Ş.

Karamancı Holding'e bağlı Orta Anadolu Ticaret ve Sanayi İşletmeleri TAŞ, Türkiye'nin ilk 500 şirketi içerisinde 85' inci sırada bulunmaktadır. Özel sektör değerlendirmesinde ise 75' inci sıradadır. Şirket ürünlerinin % 97' sini ihraç etmektedir. Müşterileri arasında birçok dünya markası bulunmaktadır.

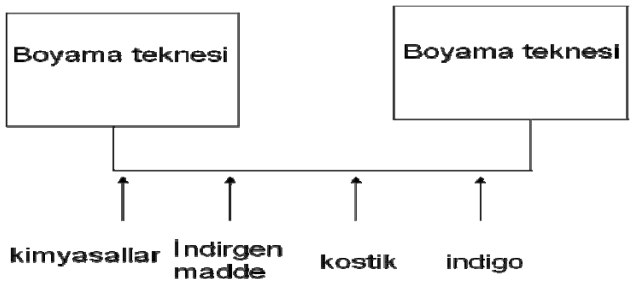
4.1.1. İncelenen Tesisin İndigo Boyama Prosesi Atıksu kaynakları ve miktarları

Orta Anadolu Ticaret ve Sanayi İşletmeleri TAŞ, yılda 45 milyon metre kumaş üretmekte ve buna bağlı olarak yıllık oluşan atıksu miktarı 1740000 ton civarındadır. Bu atıksuların 185000 m/gün üretim kapasitesi ile yaklaşık olarak %20'si de indigo boyama makinelerinden gelmektedir.

4.1.1.1. Boyama Prosesi Atıksu kaynakları

İndigo boyama prosesinde atıksu oluşumu, hem miktar hem de kirlilik açısından boyama atıksularına göre daha düşük düzeylerde olan bir ön yıkama işlemi ile başlamaktadır. Fakat ön yıkama işlemi atıksuyunun hem daha düşük debilerde oluşması hem de kirletici parametrelerinin boyama atıksularına göre çok daha az olması nedeniyle bu çalışmada boyama atıksuları esas alınmıştır.

Boyama işlemi Şekil 4.2. görüldüğü gibi boyama tekneleri ve son yıkama adımlarından oluşur.

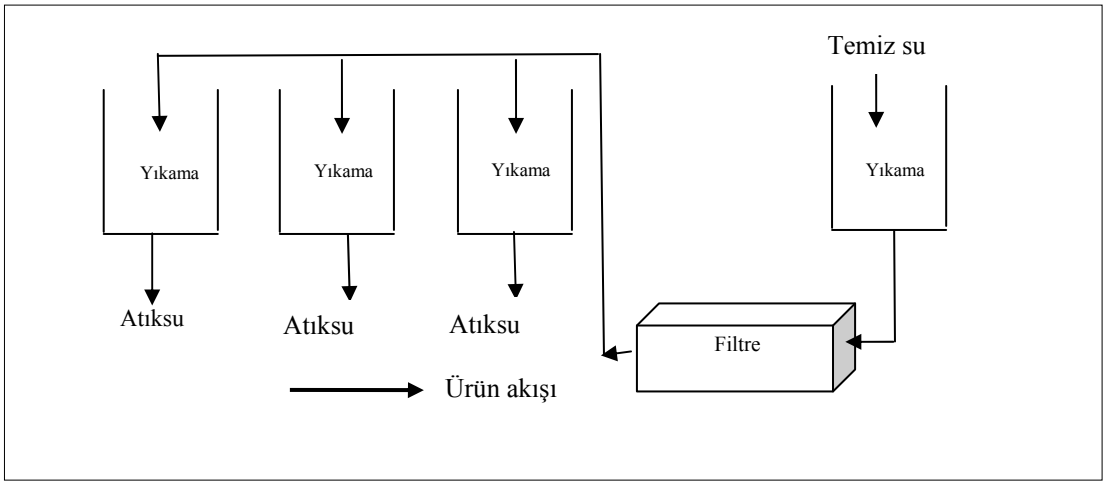


Şekil 4.2: İndigo boyama prosesi akım şeması

Boyama teknesi ilk dolumundan sonra ancak olağan dışı bir durum söz konuysa boşaltılmakta ve yeniden doldurulmaktadır. Bu nedenle bu kaynaktan atıksu oluşmamaktadır.

Son yıkama prosesi ters akım sistemiyle çalışmaktadır**.** Ters akımlı yıkama sentetik hammaddeli tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılmasına karşın pamuğun hammadde olarak kullanıldığı tekstil alanlarında nadiren kullanılmaktadır. Bunun başlıca sebebi pamuğun sebep olduğu sudaki elyaf kirliliğidir. Bu elyaf kirliliği sebebiyle işletmede tam bir ters akımlı yıkama uygulanamamaktadır. Çünkü tekne aralarında kullanım görebilecek filtrelerde tıkanmalar olacaolacağından ve bu sebeple tam bir ters akımlı yıkamanın uygulanabilir olmayacağı öngörülmektedir. Bu nedenle, elyaf kirliliğinin en az olduğu son yıkama teknesindeki yıkama suyunun

filtreden geçirilip diğer teknelere verilmesi uygun görülmüştür. Son yıkama prosesi tekniği Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Son yıkama prosesi akım şeması

İndigo boyama prosesinde su kullanımı ve atıksu oluşumunda en önemli aşama son yıkama aşamasıdır.



Şekil 4.4. Son yıkama prosesi atıksu çıkışı

Son adım kurutma prosesi olup bu adım mekanik işlemlerden oluşan bir proses olduğundan su kullanımı ve atıksu oluşumundan söz edilememektedir.

4.1.1.2. Su ve atıksu miktarları

indigo boyama prosesinde yukarıda da belirtildiği gibi sadece ön işlemler ve son yıkama proseslerinde bir su kullanımı ve bun bağlı olarak atıksu oluşumu vardır. Buna göre ;

- Son yıkama teknesi; 1 kg iplik boyanması için 13 lt kullanılmaktadır. Su kullanımı ile atıksu oluşumu eşit kabul edilebileceği için 13 lt/kg iplik atıksu oluşmaktadır.

Proseste günde ortalama 47 ton halat boyanabilmektedir. Buna göre;

- son yıkama teknesinden ise 13 lt su/kg iplik x 47 = 611 m^3 su kullanılmakta ve atıksu oluşmaktadır.

4.1.2. İndigo boyama prosesi atıksu karakteri

İndigo boyanın kullanımıyla, boyama banyoları çıkış suyu ve yıkama sularında ciddi kirlenme problemlerine rastlanılmaktadır. Zira, indirgeyici maddeler sonuçta geri dönüştürülemeyen türlere yükseltgenmekte ve sülfit, sülfat, tiyosülfat ve toksik sülfit gibi maddeler boyama ünitelerinden gelen atıksuyu kirletmektedir. Ayrıca, yükseltgenme reaksiyonlarına hassas boyama banyolarının kararlı hale getirilmesi için kullanılan indirgeyici maddelerin gereğinden fazla kullanılması sonucunda da atıksularda, aerobik arıtım sürecini olumsuz yönde etkileyecek düzeyde ditiyonit bulunabilmektedir. Boyalar yalnızca estetik problemlere değil, biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atıksu arıtımında problem yaratmaktadır (Kaykıoğlu ve Debik, 2006).

Atıksu parametrelerini tayin edilirken referans olarak boyama aşamaları ele alınmalıdır. Çünkü boyama prosesine giren kimyasalların, elyafa tutulmayanları suya verilmektedir. Bu göre atıksuda;

- Kullanılan kimyasalların organik madde olması nedeniyle atıksuyun organik madde içeriğini temsil etmesi açısından → KOİ,
- Prosesin bir boyama prosesi ve indigo boyarmaddelerinin kullanılması sebebiyle → Renk
- Kostik ilavesi neticesinde → pH ve alkalinite ,
- İndigoyu indirgemek için eklenen hidrosülfit sonucu →sülfür türeleri ve son oksidasyon ürünü olan sülfat

parametreleri bulunmaktadır. Ayrıca proseslerde kullanılan kimyasalların, yüzey aktif madde ağırlıklı olmalarından dolayı bu maddelerin biyolojik olarak zor

ayrışabilir oldukları bilinmektedir. Bu nedenle karakteri oluşturulan atıksuyun arıtımına genel yaklaşımda BOİ/KOİ oranını da (bir başka deyişle atıksudaki organik maddelerin biyolojik arıtılabilirliği de) eklemek gerekmektedir.

Yukarıda da söz edildiği üzere indigo boyama atıksu karakterinde bulunan parametreler;

- pH ,
- sülfür
- alkalinite ,
- KOİ ,
- renk ,
- sülfit ve tiyosülfat,
- sülfat,

olarak listelenebilir.

İncelenen numunenin yapısından dolayı bazı parametreleri elde edebilmek için ön deneyler yapmak zorunda kalınmıştır. Numunenin renginin çok koyu olmasından dolayı klorür, sülfür ve sülfit konsantrasyonları ancak alum modifikasyonu sonrasında bakılabilmiştir. Ayrıca atıksuyun oksitlenmemiş türler içermesinden dolayı da KOİ ve BOİ parametreleri ancak oksidasyon sonrasında okunabilmiştir. Bu ön deneyler sonrasında incelenen tesisten alınan numune ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilmiş olan atıksu karakterizasyonları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: İndigo Atıksuyu karakterizasyonu

Parametre	Numune I	Numune II	Numune III
pH	11,40	12,40	12,65
AKM (mg/L)	300	200	220
TÇM mg/L)	13000	8500	14300
Renk (pt-co)	300	310	310
Klorür (mg/L)	1500	1400	1300
Sülfür (mg/L)	370	51	180
Sülfit (mg/L)	2000	1300	2200
Sülfat (mg/L)	4500	1900	3500
Oksidasyon sonrası sülfat (mg/L)	7100	3800	6900
KOI * (mg/L)	1100	1000	1100

*** Oksidasyon sonrası**

4.2. Deneysel Çalışmaların Planlanması

Bir önceki kısımda yapılan atıksu karakteri, ilgili deşarj standartları ile karsılaştırılıp, arıtma ihtiyaçları değerlendirildiğinde artımı gereken parametreler esas olarak şunlardır.

- Sülfat
- Renk
- KOİ
- İndirgenmiş sülfür türleri

Bu çerçevede herhangi bir arıtım uygulanmadan önce suyun stabil kalabilmesi ve daha sonra uygulanacak arıtma uygulamalarından sağlıklı sonuçlar alabilmek için öncelik indirgenmiş sülfür türlerinin okside olması gerekmektedir. Bu nedenle ilk arıtılabilirlik aşaması olarak oksidasyon yapılması hedeflenmiştir.

Sülfür oksidasyonunda, oksidan olarak hem kuvvetli hem de düşük maliyetli olmalarından dolayı hava ve hidrojen peroksitin kullanılması planlanmıştır. Hidrojen peroksitle, tam oksidasyon elde ederek bu deneyin bir referans olarak kullanılması ve oksidasyon sonrası KOİ ve sülfat konsantrasyonlarının mertebesinin ve hava ile oksidasyon veriminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneylerde hava ile oksidasyon esas alınıp, sistemin koşullarına ve dizaynına önem vererek deneyin yürütülmesini planlanmıştır.

Sülfür oksidasyonunu sonrasında giderilmesi planlanan parametreler sülfat, renk ve KOİ'dir.

Sülfat çöktürmesinde alternatif yöntemler deneyerek gerek verim gerek maliyet gerekse de çamur özelliği bakımından karşılaştırılması hedeflenmiştir. Sülfat çöktürmesinde baryum sülfat, kalsiyum sülfat ve etrinjit çöktürmesi yapılması planlanmıştır. Baryum sülfat çöktürmesini bir referans olarak yapılması düşünülmüştür. Kalsiyum sülfat çöktürmesi ile sülfat konsantrasyonu ancak 1500 - 2000 mg/L'ye indirilebileceğinden bunun tek başına değil de etrinjit çöktürmesi öncesi bir ön arıtım olarak yapılması planlanmıştır. Bunu yaparken de en uygun

verimi alabilmek için aynı hava oksidasyonunda olduğu gibi sistemin koşullarına ve dizaynına önem verilerek yapılması hedeflenmiştir.

Sülfat çöktürmesinden sonra giderilmesi gereken renk ve KOİ parametreleri için literatürden araştırdığımız en uygulanabilir ve pratik yöntem koagülasyın/floakülasyon uygulamalarıdır. Bu nedenle renk ve kısmı KOİ giderimi için bu yöntemlerden yararlanması planlanmıştır. Koagülan olarak $FeCl_3$ ve alum kullanılarak giderim verimlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Buraya kadar olan çalışmalar yukarıda da denildiği gibi bir ön arıtma çalışmalarını kapsamaktadır. KOİ gideriminde temel sistem olarak elektrokoagülasyon prosesinin uygulanması düşünülmüştür. Elektrokoagülasyon yeni bir sistem olmakla birlikte bir çok çalışmada kullanılmış, başarılı bir prosestir. Birden fazla mekanizmayı içinde barındıran bu prosesle ilgili yapılan çalışmalarda, iyi sonuçlar elde edilmiş ve alternatif bir arıtma yöntemi olarak kullanılabileceği açıklanmıştır. Benzer atıksularla yapılan çalışmalarda çok yüksek organik madde giderimi sağlayan bu yöntemle sadece bir ön arıtma değil biyolojik arıtmaya alternatif bir yöntem olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır (Moreno-Casilas ve *diğ*. 2007,).

Yukarıda belirtilen açıklamalar çerçevesinde deneysel çalışmalar, giderilmesi planlanan kirletici parametreler ve bunların giderilme düzeylerini temsil eden çeşitli aşamalarla ele alınmaktadır. Esas olarak üç aşama çalışmadan söz etmek mümkündür. Birinci aşama çalışmalarda atıksuyun indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonu ve renk giderimini kapsayan ön arıtma da denebilecek ve atıksuyu daha ileri düzeydeki uygulamalara hazırlayacak aşamasıdır. Bu aşamada sülfür oksidasyonunu takiben sülfat çöktürmesi ve sülfür oksidasyonunu takiben koagülasyon uygulamaları temel arıtma şemaları olarak dikkate alınacaktır. Yine bu kapsamda olmak üzere kalsiyum sülfat çöktürmesini etrinjit çöktürmesi öncesi bir yardımcı sülfat giderim yöntemi olarak değerlendirilmesi yapılacaktır. İkinci aşama çalışmada da elektrokoagülasyon prosesi sülfat giderimi dışında atıksulardaki tüm kirletici parametrelerin giderimine yönelik tek kademe arıtım olarak denenecek ve bu yaklaşımın geçerliliğinin araştırılacaktır. Üçüncü aşama çalışmada ise elektrokoagülasyon prosesinin doğrudan bir artıma yöntemi olarak yeterli verim sağlayamaması halinde numunenin bir ön arıtıma tabi tutulduktan sonra elektrokoagülasyon uygulaması planlanmaktadır.

4.3. Materyal ve Metod

Sülfür ve indirgenmiş sülfat türlerinin sülfata yükseltgenmesi için oksidasyon reaksiyonları ,

- $MnSO_4$ katalizörü eşliğinde hava ile oksidasyon
- H_2O_2 oksitleyicileri kullanarak kimyasal oksidasyon

Olmak üzere iki şekilde yürütülmüştür. Kullanılan H_2O_2 ve $MnSO_4$ analitik saflıktadır.

Hava ile katalitik oksidasyon, indirgenmiş sülfür türlerinin tamamen oksitlenebilmesi için gerekli oksijen miktarı belirlenerek Sierra marka marka hava debisi sabitleştiricisi ile sabitlenerek yürütülmüştür. Oksidasyon gerçek atıksu numunesinde, $MnSO_4$ katalizörü ilave edildikten sonra sonra pH kontrollü olarak sürdürülmüş; hava ise sisteme difüzör kullanılarak sağlanmıştır. Oksidasyon sırasında pH düşüşleri gözlendiğinden, belirli zaman aralıklarında pH 12'nin üstüne NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını kontrol etmek amacı ile belirli zamanlarda numune, alıp sülfat analizi yapılmıştır.

H_2O_2 ile kimyasal oksidasyonda ise yine gerçek numunelerde, stokiyometrik olarak gerekli oksitleyici madde ilavesinden sonra pH 6.5'e getirilerek yarım saat sabitlenmesi beklenmiştir. Sabitlenince oksidasyon karıştırma işlemi ile bir saat daha devam ettirilip bu süre sonunda oksidasyonun tam olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini sülfat analizi yapılarak kontrol edilmiştir.

Yükseltgenmiş türlerin $BaSO_4$, $CaSO_4$ ve etrinjit olarak çöktürülmesi için kimyasal çöktürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. $BaSO_4$ oksitlenmiş numunede, stokiyometrik olarak sülfatın giderilmesi için gerekli kimyasal madde ilavesinden sonra pH 7'ye getirilip bir saat yavaş karıştırma işleminde bırakılmıştır. Bir saatlik de çöktürme işleminden sonra sülfatların ne verimle çöktüklerini belirlemek içinde sülfat analizi yapılmıştır.

Oksitlenmiş numunede kalsiyum sülfat çöktürmesi, stokiyometrik olarak sülfatın giderilmesi için gerekli kimyasal madde ilavesinden sonra kendi pH'sında yürütülmüştür. pH'sı sabitlenene kadar karıştırma işlemi devam ettirilmiş ve belirli

zamanlarda pH'sı kontrol edilip tekrar ayarlanmıştır. pH'da bir değişim gözlenmediği zaman çöktürme işlemine alınıp sonra da sülfatların ne verimle çöktüklerini belirlemek içinde sülfat analizi yapılmıştır.

Koagülasyon deneylerinde 100 gr/L'lik alum ve 100 μg/ml'Lık $FeCl_3$ çözeltileri kullanılarak atıksu numuneleri üzerinde yürütülmüştür. Alum koagülasyonu pH 5.5' da yürütülmüştür. Yarım saat yavaş karıştırmada bırakıldıktan yarım saatte çöktürmeye bırakılmıştır. Yarım saat sonunda üst faz alınıp gerekli parametrelere bakılmıştır. $FeCl_3$ çöktürmesinde ise deneyler nötr pH'da yürütülmüş olup sonraki işlemler alum koagülasyonundaki uygulamalarla aynı şekilde yürütülmüştür.

Etrinjit çöktürmesinde CO_2 girişi engellenmesi için kapalı sistemde yürütülmüştür. Bu nedenle çöktürmenin yapıldığı malzemenin ağzı sıkıca kapatılmıştır. Denye oksitlenmiş numunede, stokiyometrik olarak sülfatın giderilmesi için gerekli kimyasal madde ilavesinden sonra belirlenen pH'lara ayarlanıp karıştırma işlemi ile yürütülmüştür. Gerekli hallerde etrinjit çöktürmesi için ilave edilen kalsiyumun kalsiyum karbonat olarak çökelip sistem verimini etkilememesi için ilave edilen kalsiyum miktarında alkalinite ile orantılı olarak dozaj ayarlanması yapılmıştır. Sistemin dengeye ulaşabilmesi için numuneler 2-3 gün kadar karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve belirli zamanlarda denge durumları pH ile kontrol edilip tekrar ayarlanmıştır. Sistem dengeye ulaşınca çöktürme işlemine tabi tutulup katı fazın ayrılması için, üst faz 0.45μ membran filtre kağıdından filtre edilip sülfat analizi yapılmıştır.

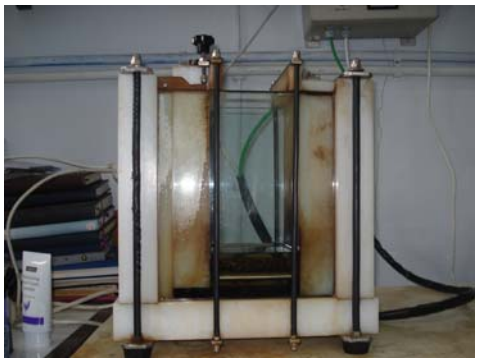
Oksidasyon işleminden sonra sülfatı giderilmiş numune elektrokoagülasyon sistemine verilmiştir. Okside olmamış ham numunlerde yüksek indirgenmiş sülfür türleri içerdiklerinden dolayı ekeltrokoagülasyon prosesi, passivasyonu engellemek amacıyla 30 saniyede bir anot ile katod yer değiştirerek uygulanmıştır. Alum elektrotlar denenmiş fakat ilgili parametreler acısından yeterli giderim verimleri sağlanamadığından ayrıntılı deneysel çalışma yürütülmemiştir. Bu nedenle elektrokoagülasyon deneyleri 316 (SS) paslanmaz çelik elektrotlarla yürütülmüştür. Elektrokoagülasyon deneyleri 4.3.1.'de anlatılan deney düzeneğiyle gerçekleştirilmiştir.

pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A marka pHmetre kullanılmıştır. Başlangıç pH'sının istenilen değere getirilmesi için asit olarak HNO_3, baz olarak

NaOH kullanılmıştır. Pt-Co birimi ile verilen renk okumaları HACH marka spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 436, 525, 620 nm dalga boylarında yapılan renk okumalarında ise Skincon marka spektrofotometre kullanılmıştır. Proses verimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen tüm analizlerde numuneler 0.45 µm membran filtre kağıtlarından süzülmüştür. AKM ve çamur hacmi tayinleri için ise AP 40 milipor marka cam elyaf filtreler kullanılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu VPCN Model karbon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki ölçümler sırasında kullanılan tüm analiz yöntemleri, KOİ hariç, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1998). KOİ ölçümlerinde ISO 6060 (ISO, 1986) yöntemi kullanılmıştır.

4.3.1. Elektrokoagülasyon Prosesi

Akım ve voltaj kontrolü dijital, Maksimel Professional Systems UPS 023 marka, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı, doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrokoagülasyon reaktörü dikdörtgen kesikli olup, 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, 28.3 cm yüksekliğinde aside dayanıklı cam ve polietilen malzemeden yapılmıştır. Reaktörde 6 adet monopolar paralel bağlı 316 (SS) paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiştir. Bunların her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında 38.5 cm^2 aktif yüzey alanına sahiptir. Deneyler Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilen reaktörde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5: Elektrokoagülasyon ünitesi



Şekil 4.6: Elektrokoagülatör ve DC güç kaynağı

4.4. Deneysel Çalışmalar

4.4.1. Oksidasyon

Oksidasyon işlemi yukarıda da belirtildiği gibi iki farklı şekilde yürütülmüş olup; deneysel çalışma sonuçları aşağıda verilmiştir.

4.4.1.1. Hidrojen Peroksit Oksidasyonu

Hidrojen peroksit ile oksidasyon deneyleri indirgenmiş sülfür türlerinin tamamen sülfat formuna oksitlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede prosesten %100 verim elde edilmesi planlanmıştır. Bu oksidasyon işlemi ile oksidasyon sonunda sülfat konsantrasyonunun alabileceği nihai değer belirlenerek daha sonra yürütülecek deneylerin bu değer esas alınarak yürütülmesi amaçlanmıştır. % 100 verim alabilmek için H_2O_2 stokiyometriğin % 30 fazlası dozlanmıştır. Stokiyometri, atıksu karakterinde verilen sülfür ve sülfit konsantrasyonları baz alınarak ve tiyosülfat gibi bulunabilecek diğer indirgenmiş sülfür türleri de dikkate alınarak belirlenmiştir. H_2O_2 oksidasyonu deney sonuçları sırasıyla Çizelge 4.2. ve Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Çizelge 4.2. ve Çizelge 4.3.'de ham numunelerin KOİ ölçümü yüksek organik oksitlenebilir medde içeriği nedeniyle tayin edilemediğinden belirtilememiştir.

Çizelge 4.2: Numune I ve Numune II' nin H_2O_2 ile oksidasyon sonuçları

Parametre	Numune I		Numune II	
	Ham numune	H_2O_2 ile oksidasyon sonrası	Ham numune	H_2O_2 ile oksidasyon sonrası
Sülfat (mg/L)	4500	7100	1900	3800
KOİ (mg/L)	-	1100	-	1000

Analiz sonuçları Numune I ve II'de de oksidasyon sonu sülfat konsantrasyonları kanala deşarj standardı için getirilmiş olan 1500 mg/L'lık sınırından oldukça yüksektedirler. Ayrıca deneyler çerçevesinde birkaç yüz mg/L'den yüksek sülfat konsantrasyonu elektrokoagülasyon deneylerinde passivasyon ve işletme problemlerine neden olabilmektedir.

İki numune arasındaki oksitlenebilir sülfür konsantrasyonları hem yüksek hem farklı olduğundan etkin ve ekonomik aynı zamanda işletmesi kolay olan bir oksidasyon uygulaması gerekmektedir. Bu kadar yüksek indirgenmiş sülfür türleri içeren atıksuda etkin ve ekonomik bir oksidasyon yapma yolu havanın oksijeninin kullanılması olduğu için hava ile oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçları verilmiştir.

4.4.1.2. Hava ile katalitik Oksidasyon

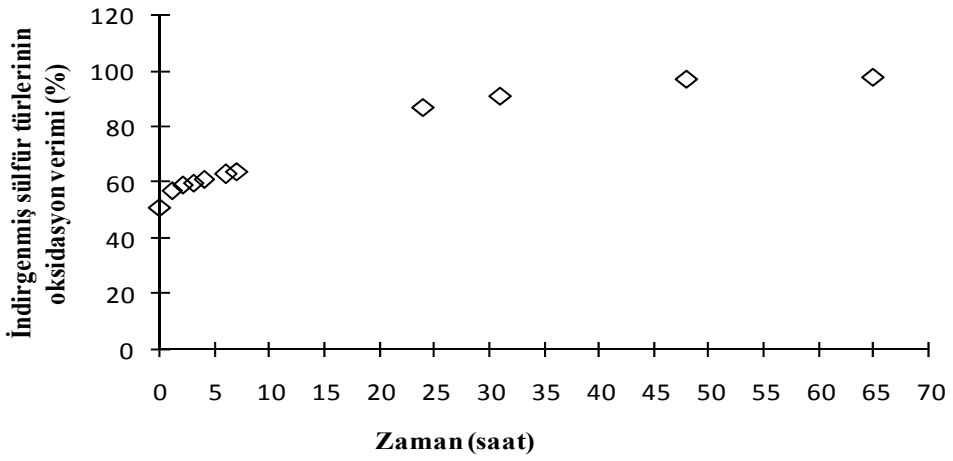
Yapılan ön deneyler sonucunda Çizelge 4.3.'de görüldüğü gibi hidrojenperoksitle elde edilen sonuca havayla oksidasyon ile yaklaşık 2 gün gibi bir sürede varılmaktadır. 48 saat sonunda sülfat 6769 mg/L, oksidasyon verim ise % 95 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3: Numune I'in hava ile indirgenmiş sülfür türlerinin sülfata oksidasyonu

Süre (saat)	**Nihai Sülfat konsantrasyonu (mg/L)**	**Ulaşılan Sülfat konsantrasyonu (mg/L)**	**Verim (%)**
24	7100	6530	92
48	7100	6770	95

Elde edilen yüksek oksidasyon verimi hava ile oksidasyonun bu atıksular için uygun ve uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu çerçevede hava ile oksidasyon uygulamasının dizayn ve işletmeye yönelik esaslarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimum bir katalizör dozajı ve sülfür oksidasyonu için en uygun alkali pH değeri seçilmiştir. Buna göre deneyler 400 mg/L $MnSO_4$ katalizörü eşliğinde, pH 12'nin üstünde, sistemin teorik hava ihtiyacı olan 200cm^3/Ldk hava debisi uygulanarak yürütülmüştür. Yapılan deney sonuçları zamana bağlı olarak Şekil 4.7.'de ayrıntılı olarak da EK A' da verilmiştir.

Zamana bağlı olarak giderim verimleri değerlendirildiğinde, 48 saatte % 97'lık bir verime ulaşılmıştır. 65 saat ise sonra verimin ancak % 98'e çıktığı saptanmıştır. Bu nedenle % 97 verimin yeterli olduğu kabul edilerek 48 saatlik havalandırma süresinin uygun olduğu belirlenmiştir. Bu deneyde görülmektedir ki 48 saatten daha kısa zaman aralıklarında oksidasyon verimleri çalışmanın amaçları çerçevesinde yetersiz kalmıştır. Şekil 4.7.'de de görüldüğü gibi eğri asimptotik bir değere yaklaşmakta yani verim azalmakta grafik lineerleşmektedir. Ayrıntılı deney sonuçları Ek A' da verilmiştir.



Şekil 4.7: Numune II'nin hava ile katalitik oksidasyonu sonrası zamana bağlı giderim verimleri

Sülfat çöktürmesinde amaçlanan giderim verimini elde edilebilinmesi için oksidasyonun tam yapılması gerekmektedir. Yoksa sülfür türleri sülfat çöktürmesi sonucunda suda kalarak amaçlanan sülfür değerlerinin üstünde bir değere alacaktır. Bu nedenden dolayı 48 saatte alınan verim bundan sonraki deneylerin yürütülebilinmesi için yeterli olarak kabul edilmiştir.

Hava ile oksidasyon işleminin atıksu karakterinde yol açabileceği değişimlerin belirlenmesi ve ham numunede ölçülemeyen ancak önem taşıyan parametrelerin ölçümü ile atıksu karakterizasyonunun belirlenebilmesi için yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4: Numune II'nın hava ile katalititk sülfür oksidasyonu sonrası atıksu karakterizasyonu

Parametre	**Havalanmış II.numune**
Renk (Pt-Co)	295
TOK (mg/L)	420
KOI (mg/L)	1000
Sülfat (mg/L)	3700

Çizelge 4.4.'da ki deney sonuçları havalandırma ile oksidasyonunun renk gideriminde önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir. Ayrıca havalandırma işleminin organik madde giderimine etkisinin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Fakat ham numunede indirgenmiş türlerin bulunması KOİ deney sonuçlarına pozitif etki edeceğinden KOİ deneyi yürütülememiştir. Bu nedenle yürütülen deneylerde atıksuyun TOK ve KOİ değerleri oksidasyon sonrası baz alınarak hesaplanmıştır.

4.4.2. Sülfat Çöktürmesi

Sülfür oksidasyonundan sonra planlanan deneysel çalışmalarda ikinci aşama arıtma olarak sülfat giderimi için uygulanan kimyasal çöktürme deneyleri gelmektedir. Tesisten alınan atıksu numunesi ile laboratuvar ölçekli kimyasal çöktürme çalışmalarında baryum klorür, kalsiyum klorür ve etrinjit kullanılarak çöktürme deneyleri yapılmıştır.

Planlama kısmında belirtildiği gibi, baryum klorür ile sülfat çöktürmesinin maliyeti yüksek ve oluşan çamurun uzaklaştırılması zor bir yöntem olmasına karşılık yüksek verim sağladığı için bir referans yöntem olarak ele alınmıştır. Bu nedenle baryum klorür uygulaması tek bir adım için gerçekleştirilmiştir. Bu adım da numunede sülfat konsantrasyonunun alum ilavesi ile yükseltildiği, alum koagülasyonu sonrası uygulanmıştır. Buna karşın kalsiyum klorürle çöktürme, alum koagülasyonu öncesi ve sonrası, etrinjit çöktürmesi de alternatif arıtma aşamaları için gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.1. Baryum klorür ile yürütülen deneylerin sonuçları

Baryum klorür dozajı alum koagüasyonundan sonraki sülfat konsantrasyonu esas alınarak sitokiyometrik olarak hesaplanmıştır. Baryum klorür ile yapılan deneysel çalışmalar koagülasyon çıkışı atıksu pH'ı olan nötr pH değerlerinde yürütülmüştür. 1500 mg/L ve 2000 mg/L 'lık alum dozajları ile renk giderimi sonrasında sülfat konsantrasyonlarında ki fark ne olursa olsun baryum sülfat çöktürmesinden %100 yakın verim alınmaktadır. Çıkış atıksuyunda yapılan ölçümler sonucu elde edilen sülfat değerleri ve giderim verimleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5: Numune I'in baryum sülfat çöktürmesi sonrası elde edilen sonuçları

Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)					**Verim %**
Ham Numune	**H_2O_2 ile oksidasyon sonrası**	**H_2O_2 ile oksidasyon +Alum koagülasyonu**		**H_2O_2 ile oksidasyon +Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + $BaCl_2$ çöktürmesi**	
		(1500 mg/L)	**(2000 mg/L)**		
4500	7100	7700	-	*	100
4500	7100	-	7800	20	100

* ölçüm limitlerinin altındadır.

Deney sonuçlarının gösterdiği gibi baryum klorürle çöktürme her iki uygulamada da pratik olarak % 100 sülfat giderimi sağlanmaktadır.

4.4.2.2. Kalsiyum klorür ile yürütülen deneylerin sonuçları

Kalsiyum klorür ile yürütülen deneysel çalışmalar prosesin pH'dan tam bağımsız yürütüldüğü esas alınarak her işlem aşamasında atıksuyun bulunduğu pH'da çökelme gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum klorür dozajı sülfat konsantrasyonuna stokiyometrik olarak belirlenmiş ayrıca kalsiyum karbonat girişimine karşı, sudaki alkaliniteye eşdeğer kalsiyum klorür dozlaması yapılmıştır. Alum koagülasyonu sonrası yapılan kalsiyum sülfat çöktürmesi sonucu elde edilen sülfat değerleri ve giderim verimleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6: Numune II' nin H_2O_2 oksidasyonu sonrası uygulanan kalsiyum sülfat çöktürmesi sonrası elde edilen sonuçları

Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)				**Verim %**
Ham Numune	**H_2O_2 ile oksidasyon sonrası**	**H_2O_2 ile oksidasyon +Alum koagülasyonu (1500 mg/L)**	**H_2O_2 ile oksidasyon +Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + $CaSO_4$ çöktürmesi**	
1900	3730	4350	2270	48

Çöktürme sonrasında % 48 verim elde edilmesine karşın yine de sülfat konsantrasyonu 2000 mg/L'lik bir değerde kaldığı için kalsiyum çöktürmesi bir ön arıtma gibi düşünülmektedir. Yani kısmi sülfat giderimi ile diğer arıtma sistemlerine bir ön arıtması uygulaması olarak yapılması planlanmıştır. Havalandırma sonrası çöktürme deneylerinin giderim verimler Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7: Numune II' nin hava ile oksidasyonu sonrası uygulanan kalsiyum sülfat çöktürmesi sonrası elde edilen sonuçları

Sülfat Konsantrasyonu (mg/L)			**Verim %**
Ham Numune	**Hava ile oksidasyon sonrası**	**Hava ile oksidasyon + $CaSO_4$ çöktürmesi**	
3090	3660	3610	3

Kalsiyum klorür ile kalsiyum sülfat oluşturularak sülfat giderimi, kalsiyum sülfatın yüksek çözünürlüğü ve prosesin girişimlerden etkilenmesi nedeniyle yüksek verim alınamayan bir uygulamadır. Bu nedenle sadece kısmı sülfat giderimi amacıyla kullanılmıştır. Ancak deney sonuçlarının hava ile oksidasyonda verimin çok düşük olması nedeniyle bu prosesin kısmi sülfat giderimi içinde uygun olamayacağı sonucuna varılmıştır.

4.4.2.3. Etrinjit ile yürütülen deneylerin sonuçları

Etrinjit çöktürmesi, etrinjit katı maddesi kalsiyum içerdiği için kalsiyum karbonat oluşumu nedeniyle ortamdaki alkaliniteden etkilenmektedir. Ayrıca etrinjit çöktürmesi ortamın pH'sıda önem kazanmaktadır. Bu nedenle etrinjit çöktürmesi çeşitli ön denemeler yapılarak optimum koşulların belirlenmesi ve daha sonra bu koşullarda çeşitli aşamalardan geçmiş numunelere etrinjit çöktürmesi uygulanmıştır.

İlk çalışmalar alkalinite girişimini değerlendirmek amacıyla literatürden seçilen pH değeri olan pH 12.5'de yapılmıştır. Bu çalışmada iki farklı uygulama söz konusudur. Birincisi sitokiyometrik dozda yürütülen etrinjit çöktürmesinde alkaliniteye diğer bir deyimle karbonat eşdeğeri kalsiyum fazlasının kullanılmasıdır. İkincisi ise ortamdaki alkalinitenin düşük pH'larda yapılan hava ile sıyırma işlemi ile ortamdan

uzaklaştırma işlemidir. Bu işlemler ile ilgili yapılan çalışmalar Çizelge 4.8 ve 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4.8: Numune I'in H_2O_2 oksidasyonu sonrası uygulanan etrinjit çöktürmesine alkalinitenin etkisi

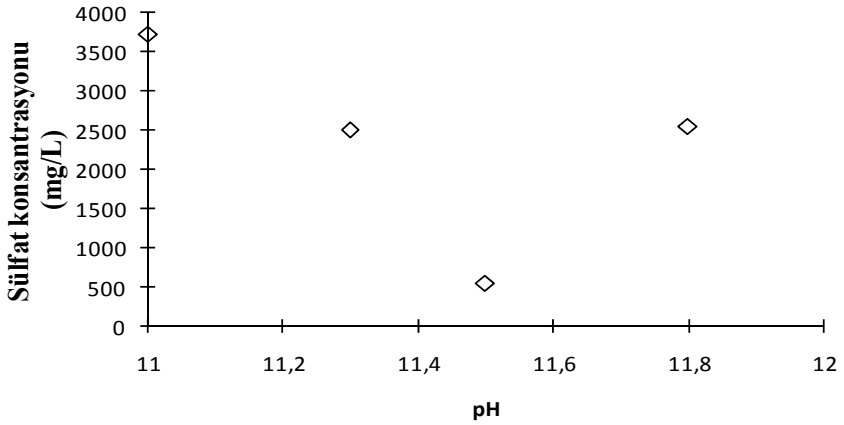
	SO_4^{2-} (mg/L)	**Verim %**
H_2O_2 ile oksidasyon sonrası	7040	-
H_2O_2 ile oksidasyon + etrinjit çöktürmesi pH 12,5 *(alkalinite hesaba katılmadan)*	2640	62
H_2O_2 ile oksidasyon + etrinjit çöktürmesi pH 12,5 *(alkalinite hesaba katılmış)*	1740	75
H_2O_2 ile oksidasyon + pH 4'de striping + etrinjit çöktürmesi pH 12,5 *(alkalinite hesaba katılmadan)*	2650	62

Çizelgedan görüldüğü gibi alkalinite hesaba katılmadan sülfat sitokiyometrik kalsiyum ilavesiyle yürütülen deneyde % 62 gibi düşük bir verim elde edilmiştir. Alkalinitenin uçurulması ile gerçekleştirilen sistemde girişimin giderilemediği ve verimin aynı düzeyde kaldığı görülmüştür. Buna karşılık alkalinite eşdeğerinin kalsiyum fazlasının dozlandığı sistemde % 75 olarak daha yüksek bir verim elde edilmiştir.

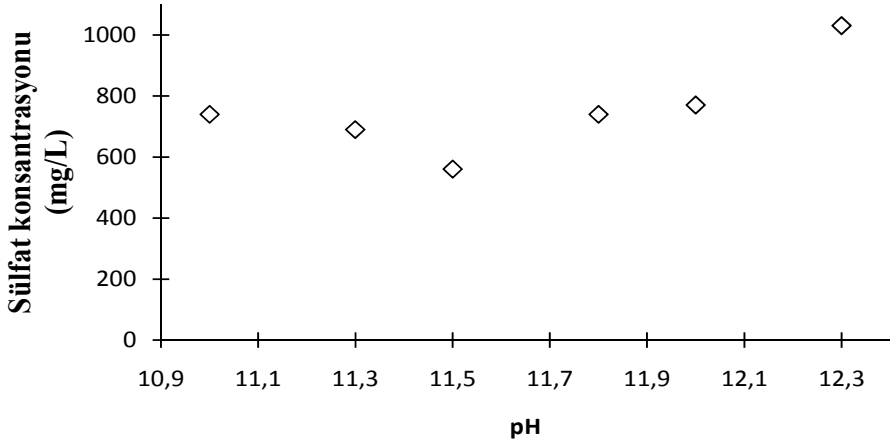
Çizelge 4.9: Numune I'in H_2O_2 oksidasyonunu takiben alum koagülasyonu sonrası uygulanan etrinjit çöktürmesine alkalinitenin etkisi

	SO_4^{2-} (mg/L)	**Verim %**
H_2O_2 ile oksidasyon +Alum koagülasyonu (1500 mg/L)	7570	-
H_2O_2 ile oksidasyon +Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 12,5 ***(Alkalinite hesaba katılmadan)***	2760	64
H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + entrinjit çöktürmesi pH 12,5 ***(Alkalinite hesaba katılmış)***	2170	71

Çizelge 4.9'da verilen oksidasyon sonrası alum koagülasyonu uygulamasıyla sülfat konsantrasyonu daha da artmış olan numunede yine alkalinite hesaba katıldığı ve katılmadığı durumlarda giderme verilmeleri görülmektedir. Burada alkalinite haseba katılmadığı halde elde edilen verim değişmemiş alkalinite hesaba katılmasıyla verim ancak % 70'ler düzeyine yükseltilebilmiştir. Bu deneylerde elde edilen verimler yeterli görülmediği için prosesin pH optimizasyonunda yapılması gereği ortaya çıkmıştır. Numune II'de H_2O_2 oksidasyonu sonrası alkalinite düzeltmesi yapılarak çeşitli pH'larda uygulanan etrinjit çöktürmesi sonrasında sülfat konsantrasyonları Şekil 4.8.'de, H_2O_2 oksidasyonunu takiben uygulanan alum koagülasyonu sonrası yine alkalinite düzeltmesi yapılarak uygulanan etrinjit çöktürmesi sonrası elde edilen sülfat konsantrasyonlarının pH'a bağlı ile değişimleri ise Şekil 4.9.'da verilmiştir. Bu deneylerin ayrıntılı sonuçları EK B'de gösterilmektedir.



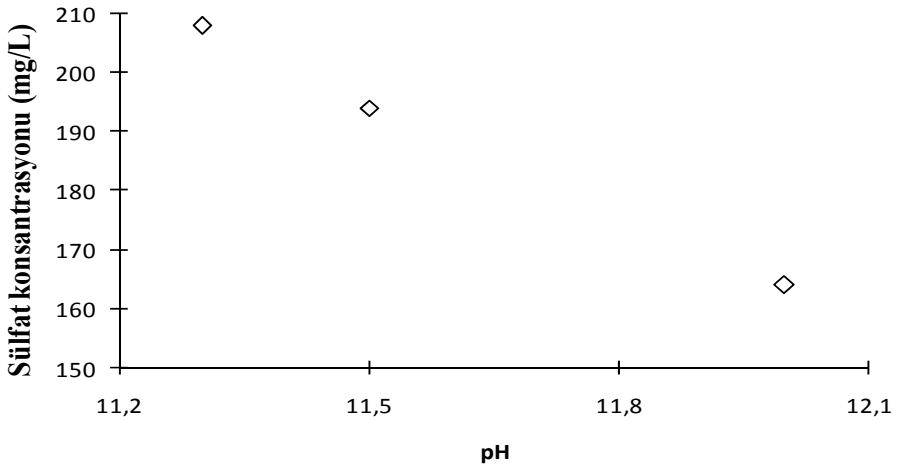
Şekil 4.8: Numune II'in H_2O_2 sonrası uygulanan etrinjit çöktürmesinde sülfat giderimine pH'ın etkisi



Şekil 4.9: Numune II'in H_2O_2 'tı takiben alum koagülasyonu çıkışına uygulanan etrinjit çöktürmesinde sülfat giderimine pH'ın etkisi

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi etrinjit çöktürmesi bu koşullarda pH 11.3'de en yüksek verim olan % 86 ile 550 mg/L sülfat konsantrasyonuna indirilmesi mümkün olmuştur. Şekil 4.9'da en iyi giderim verimi pH 11,5'de % 86 olarak sülfat konsantrasyonu 560 mg/L'ye indirilmiştir.

Bu deneyler sonrası elde edilen 550 ve 560 mg/L sülfat konsantrasyonları etrinjit çöktürmesi için yinede yeterli görülmediği için ilave deneyler yapılmıştır. Bu deneyler hem oksitleyici cinsi hem de giriş sülfat konsantrasyonu değiştirilerek tekrarlanmıştır. Şekil 4.10'da H_2O_2 oksidasyonu ve alum koagülasyonu uygulanmış numunenin 1/6 oranında seyreltilerek uygulanan etrinjit çöktürmesinde kalan sülfat konsantrasyonlarının pH'a bağlı değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.10. Numune II'in H_2O_2 'tı takiben alum koagülasyonu çıkışını 1/6 seyreltilerek etrinjit çöktürmesi uygulanmasında sülfat giderimine pH'ın etkisi

Deney sonuçları optimum pH'nın 11.5 ile 12 arasında olduğunu ancak kalan sülfat konsantrasyonlarına bakıldığında seyrelmenin proses verimini etkilemediğini göstermiştir. Bu deneyin amacı iyonik güç değişimlerinin çöktürme üzerine ne kadar etkili olduğunun belirlenmesidir. Elde edilen bu sonuç iyonik güç değişimlerinin proses üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Oksidan cinsinin değiştirilmesiyle yani H_2O_2 yerine hava ile sülfür oksidasyonu yapıldıktan sonra etrinjit çöktürmesi tekrarlanmış ve bu çalışmada hem alkalinite hesaba katılmış hem de yukarıda elde edilen veriler değerlendirilerek pH 11,3 -11,5' de deneyler yürütülmüştür. Çalışma sonuçları Çizelge 4.10'de verilmiştir.

Çizelge 4.10: Numune II'nin hava ile katalitik oksidasyonu sonrası etrinjit çöktürmesinde optimum pH'larda sülfür giderim verimleri

	SO_4^{2-} (mg/L)	Verim %
Havalandırma sonrası	3660	-
Etrinjit pH 11,3	20	99.5
Etrinjit pH 11,5	30	99.2

Çizelge 4.10. incelendiğinde hem pH 11.3 hem de pH 11.5'de giderimlerin aynı düzeyde ve son derece yüksek olduğu, kalan sülfat konsantrasonlarının ise gerek elektrokoagülasyon prosesinin uygulanması için gerekse de kanala deşarj standartlarını sağlaması acısından son derece uygun olduğu belirlenmiştir.

H_2O_2 ve hava oksidasyonu sonucu elde edilen işlem verileri birbirinden önemli düzeyde farklı olması, H_2O_2 oksidasyonu ile atıksu yapısında meydana gelecek değişimlere bağlanabilmektedir. Ancak uygulamada hava ile oksidasyonun tercih edilmesi daha yüksek bir ihtimaldir.

Bütün bu çalışmalar uygulanacak etrinjit çöktürmelerinin hava ile sülfür oksidasyonu sonrasında, alkalinitenin de hesaba katılarak sitokiyometrik dozlarda gerçekleştirilebileceği, pH 11.3-11.5' de etrinjit çöktürmesinin istenen düzeyde sülfat giderebildiğini ortaya koymuştur.

4.4.3 Koagülasyon deneyleri

Koagülasyon deneylerinde hem renk hem de kısmen KOİ giderimi amacıyla yürütülen deneysel çalışmalarda alum ve $FeCl_3$ koagülanları kullanılmıştır. Bu çerçevede koagülasyon işleminin optimum koşullarının belirlenebilmesi için 500 mg/L 750 mg/L ve 1000 mg/L koagülan dozajlarıyla deneyler yürütülmüştür. Ayrıca ÇHİ'leri de hem uygulama hem de elektrokoagülasyonda kullanılacak elektrot seçiminde yardımcı olması açısından önem taşımasından dolayı tayin edilmiştir. $FeCl_3$ ilavesi ile klorür miktarı çok yükseldiğinden KOİ okunamamış bu nedenle TOK değerlerine bakılmıştır.

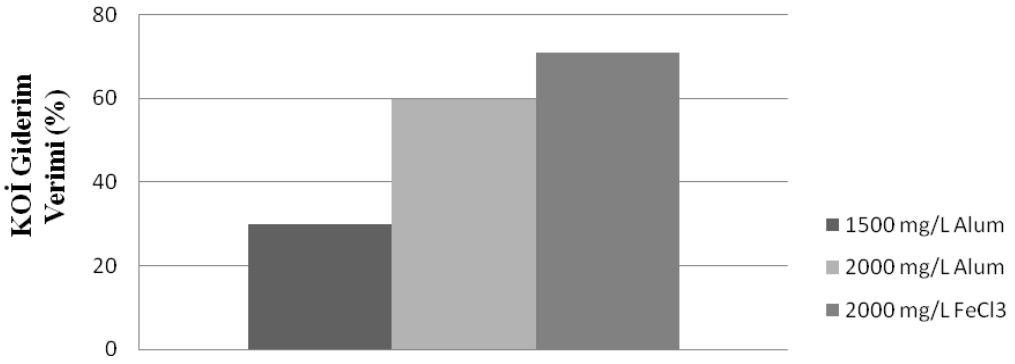
Çizelge 4.11: Numune II'nin hava ile katalitik oksidasyonu sonrası pH 7'de değişik dozajlarda $FeCl_3$ koagülasyonu sonuçları

Dozaj (mg/L)	TOK (mg/L)	TOK Giderim Verimi (%)	Renk (Pt-Co)	Renk Giderim Verimi (%)	Çamur miktarı (mg/L)	ÇHİ (ml/g)
500	350	15	225	25	990	65
750	330	20	230	23	1460	72
1000	280	32	205	32	1180	129

Çizelge 4.12: Numune II'nin hava ile katalitik oksidasyonu sonrası pH 5.5'de değişik dozajlarda alum koagülasyonu sonuçları

Dozaj (mg/L)	TOK (mg/L)	TOK Giderim Verimi (%)	Renk (Pt-Co)	Renk Giderim Verimi (%)	AKM (mg/L)	ÇHİ (ml/g)
250	240	42	280	7	400	40
500	210	49	240	20	530	82
750	220	47	265	12	620	96
1000	220	47	285	5	660	76

Yapılan farklı dozajlardaki deneyler sonucunda elde edilen giderim verimlerinin arttırılamayacağı anlaşılmıştır. $FeCl_3$ ile çöktürmede TOK giderimleri artan klorür dozuyla artmakta ve 1000 mg/L $FeCl_3$ konsantrasyonunda % 50 üzerinde TOK giderimi elde edilmektedir. Alum kullanılması halinde ise 1000 mg/L dozajlarında önemli bir giderim olmadığı ve % 50 civarında bir TOK giderimi olduğu söylenebilir. Deneysel çalışmalar alumda 1500 ve 2000 mg/L, $FeCl_3$'de ise 2000 mg/L olacak şekilde dozlanarak tekrar yürütülmüştür. Alum koagülasyonunda pH 5.5'da, $FeCl_3$ koagülasyonunda ise nötr pH'da çalışılmıştır. KOİ sonuçları ve giderim verimleri Şekil 4.11.'de verildiği gibidir.



Şekil 4.11: Koagülasyon deneylerlinde kullanılan koagülan ve dozajlarına göre KOİ giderim verimleri

Yapılan deneyler sonucunda 500 mg/L'lık dozaj artışının organik madde giderim verimini arttırdığı belirlenmiştir. 2000 mg/L'lik koagülan dozajında yürütülen deneyler sonucunda organik madde gideriminde $FeCl_3$'ün aluma göre etkin olmasına karşın renk gideriminde alum $FeCl_3$'e nazaran yüksek bir giderim sağlanmıştır

4.4.4. Ön Arıtma İşlemlerinin Tüm Parametreler Açısından Giderme Verimlerini Değerlendirilmesi

Ön arıtma performansının genel değerlendirmesinde uygulanan her bir arıtma aşamasının belli bir amacı vardır. Örneğin sülfat giderilmesi amaçlanan işlemlerde sadece sülfat giderimi, havalandırmada sülfür oksidasyonu değerlendirilmiştir. Ancak deney çalışmalarında aldığımız sonuçlar diğer parametre değerlerinde de değişimler olduğunu göstermektedir. Bu kapsamda sülfür türlerinin sülfata oksitlerken KOİ ve renkte de azda olsa bir miktar giderim olduğu, sülfat çöktürmesinde ise KOİ ve renk giderildiği gözlenmiştir. Sayılan nedenlerden dolayı bu kapsamdaki bütün deneysel çalışmaların giderim performansları aşağıda incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

4.4.4.1. Oksidasyon prosesi

Oksidasyon prosesi ile bu aşamada renk parametresinde ancak % 5 'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. Ham numunenin organik madde içeriğini oksitlenmemiş türler içermesinden dolayı saptanamadığından herhangi bir karşılaştırma yapılamamıştır.

4.4.4.2. Sülfat çöktürmesi

- **Kalsiyum klorür ile yürütülen deneylerin sonuçları**

Kalsiyum sülfat çöktürmesiyle sülfat giderimi dışında TOK ve renk parametrelerinde az da olsa bir giderim elde edilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.13' de verilmiştir.

Çizelge 4.13: Numune II'Kalsiyum sülfat çöktürmesi ile TOK giderim verimleri

$CaSO_4$ Çöktürmesi					
TOK			**Renk**		
Giriş (mg/L)	**Çıkış (mg/L)**	**Verim (%)**	**Giriş (Pt-Co)**	**Çıkış (Pt-Co)**	**Verim (%)**
420	230	45	295	255	14

Kalsiyum sülfat çöktürmesinde sülfat giderimi ile birlikte % 45 TOK ve % 14'lük renk giderimi elde edilmiştir. Kalsiyum sülfat çöktürmesi ile sülfat gideriminden istenilen verim alınamadığından bu uygulama yapılacak deneylerde yer bulmamaktadır. Ancak kısmı sülfat arıtımının organik madde gideriminde önemli bir rol oynaması söz konusudur.

- **Baryum klorür ile yürütülen deneylerin sonuçları**

Bu proses daha ziyade referans amacıyla yapıldığından KOİ acısından bir değerlendirme yapılmamıştır.

- **Etrinjit ile yürütülen deneylerin sonuçları :**

Koagülasyon yöntemleri ile iyi renk giderimi elde edilememesine karşın etrinjit çöktürmesi ile renk etkin bir şekilde, organik madde ise kısmen giderilmiştir. Peroksit ile oksidasyonu sonrası yapılan etrinjit deneylerinde elde edilen giderim verimleri Çizelge 4.14 ve 4.15'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.14: Numune II'nin H_2O_2 ile oksidasyonu sonrasında pH 11.3' de yürütülen etrinjit çöktürmesiyle elde edilen tok ve renk giderimleri

	H_2O_2 ile oksidasyon sonrası 1424 mg/L	**H_2O_2 ile oksidasyon + etrinjit çöktürmesi pH 11.3** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**Verim (%)**
TOK (mg/L)	420	210	52
$BOİ_5$ (mg/L)	235	155	35
RENK (pt-co)	230	75	67

Çizelge 4.15:Numune II'nin H_2O_2 ile oksidasyonunu takiben alum koagülasyonu sonrasında pH 11.3' de yürütülen etrinjit çöktürmesiyle elde edilen tok ve renk giderimleri

	H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L)	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 11,3** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**Verim (%)**
TOK (mg/L)	320	150	55
$BOİ_5$ (mg/L)	195	175	11
RENK (pt-co)	70	95	-

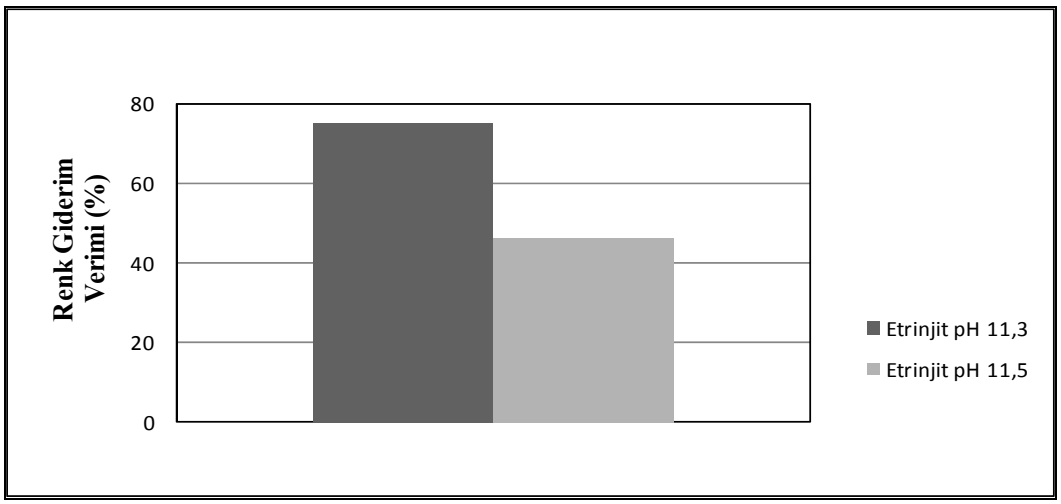
Yukarıdaki çizelge incelendiğinde renk gideriminde küçük bir artış olduğu gözlenmiştir. Koagülasyondan sonra renk çok düşük bir değere indiği için etrinjit çöktürmesi ile ilave bir giderim olmamıştır.

Çizelge 4.16: Numune II'in H_2O_2 'tı takiben alum koagülasyonu çıkışını 1/6 seyreltilerek etrinjit çöktürmesi uygulanmasında sülfat giderimine pH'ın etkisi

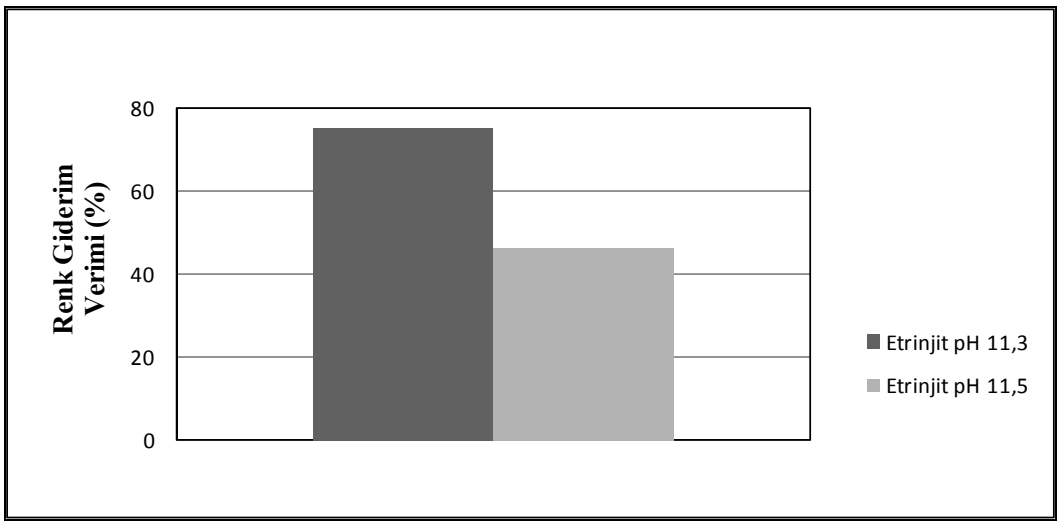
	H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L)	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + entrinjit çöktürmesi pH 11,3** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + entrinjit çöktürmesi pH 11,5** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + enrinjit çöktürmesi pH 12** (alkalinite hesaba katılmış)
TOK (mg/L)	53	30	30	30
Verim %	-	44	44	44

Etrinjit çöktürmesi ile renk gideriminde hem ileri ki işlemler için hem de hemen hemen bütün uluslararası deşaraj standartlarını uygun bir verim elde edilmiştir. Bu

nedenle koagülasyona gerek kalmadan etrinjit çöktürmesi ile hem sülfat hem de renk giderilebilmiştir. Hava ile sülfür oksidasyonu sonrası etrinjit ile sülfat çöktürmesinde maksimum verim aldığımız pH değerlerinde renk ve TOK giderimi de araştırılmıştır. Bu kapsamda yapılan deneylerden Şekil 4.12 ve 4.13'de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıntılı deney sonuçları ise EK C'de verilmektedir.



Şekil 4.12: Numune II'nin hava ile oksidasyon sonrası etrinjit çöktürmesi çıkışı pH'a Bağlı TOK giderimi



Şekil 4.13. Numune II'nin hava ile oksidasyon sonrası etrinjit çöktürmesi çıkışı pH'a bağlı renk giderimi

Bu sonuçlar % 60' a yakın TOK giderimi ve %80' e yakın renk giderimi olduğunu göstermektedir. Bu da etrinjit çöktürmesinin son derece yüksek ve ileri ki artıma aşamalarının yükünü hafifletecek giderimler olduğunu söylenebilir. Bu kısımda elde edilen giderme verimleri toplu halde Çizelge 4.17' de verilmiştir.

Çizelge 4.17: Ön işlemlerden elde edilen verimler

	Hava İle Oksidasyon Verimi (%)	Koagülasyon Verimi (%)		Etrinjit Verimi (%)
		Alum	$FeCl_3$	
Sülfat (mg/L)	97	-	-	99.5
Renk (Pt- Co)	5	20	32	75
KOİ (mg/L)	-	60	71	-
TOK (mg/L)	-	-	-	45

Çizelge 4.18.'den görüleceği gibi alum koagülasyonunun renkte önemli bir düzeyde giderim sağlayamamasının yanı sıra KOİ'de % 60 gibi önemli bir giderim verimi elde edilmektedir. Ayrıca etrinjit çöktürmesi ile çok yüksek düzeyde sülfat gideriminin yanısıra renk sorununu da ortadan kaldıracak düzeyde renk giderimi ve TOK bazında değerlendirme yapıldığında yine önemli düzeyde organik madde gideriminin olduğu gözükmektedir.

4.4.5. Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları

Elektrokoagülasyon uygulamaları ham numune ve ön arıtmaya tabi tutulmuş numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ham numunelerin üzerinde yürütülen elektrokoagülasyon deneyleriyle hem organik madde giderimi hem de indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonu ile birlikte renk giderimi de amaçlanmıştır. Ön arıtmaya tabi tutulmuş numunelerle yürütülen elektrokoagülasyon uygulamaları ise proses çıkış atıksuyunun organik madde içeriğinin diğer bir ifadeyle KOİ konsantrasyonun deşarj standartlarını sağlayacak derece indirilip indirilemeyeceğinin araştırılması için gerçekleştirilmiştir.

Elektrokoagülasyon uygulamalarında işletme koşullarının proses performansı üzerine etkileri ham numuneler üzerinde numunelerin kendi pH'sında gerçekleştirilen denemelerle belirlenmiştir. Uygulamaların, numunelerin kendi pH'sında yürütülmesinin nedeni ortamda sülfür birleşenin bulunması ve bu kirleticinin pH 7 ve altındaki değerlerde itibaren H_2S'e dönüşerek ortamdan sıyrılmasını engellemektir. H_2S formundaki sülfür sıyrılmasını engellemek üzere söz konusu çalışmalar numunelerin kendi orijinal pH'sı olan pH 12.4 ve pH 12.7'de

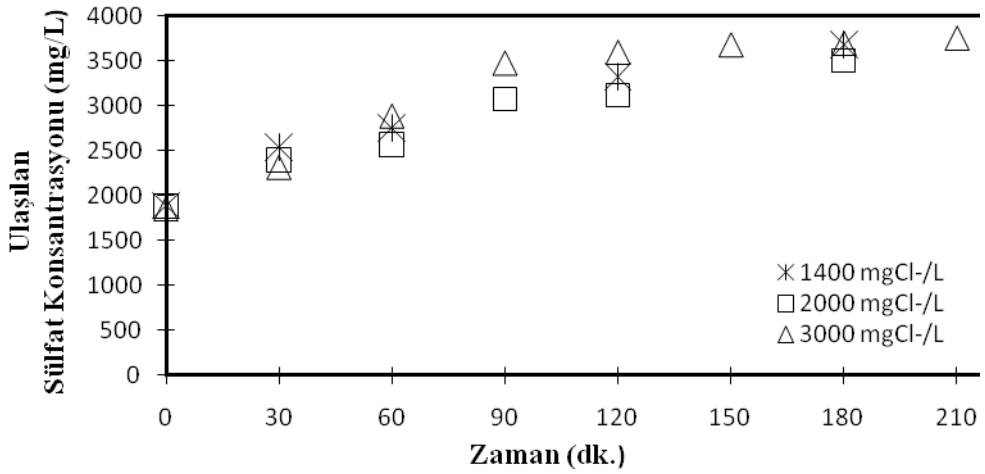
gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde elektrolit (NaCl) konsantrasyonun ve akım yoğunluğunun gerek indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonu gerekse organik madde ve renk giderimi üzerine etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ham numuneler üzerinde yürütülen bu denemelerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.4.5.1 Ham Numuneler Üzerinde Yürütülen Elektrokoagülasyon Deneyleri

- **Elektrolit konsantrasyonun etkisi**

Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun elektrokoagülasyon proses verimi üzerine etkisi 22.5 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda, ham numunede (Numune II) ve numunenin kendi pH (pH 12.4) değerinde numuneye NaCl ilaveleri yapılarak araştırılmıştır. Bu kapsamda numunenin kendi klorür konsantrasyonunda (1400 mg/L) ve 2000 mg/L ile 3000 mg/L korür içerecek şekilde NaCl ilaveleri yapılmıştır.

Ortamda elektrolit olarak NaCl kullanılması durumunda pH'a bağlı olarak elektrokoagülasyon uygulaması sırasında klor (Cl_2) ve hipoklorit (OCl^-) oluşumu söz konusu olmabilmektedir. Bu nedenle NaCl ilavesi yeterli akım sağlamak için iletkenliği artırmasının yanı sıra 11'in altındaki pH değerlerinde oksidan oluşumuna neden olmaktadır. Bu da elektrokoagülasyon prosesinin oksidasyon-redüksiyon mekanizması ile indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonuna yardımcı olurken koagülasyon mekanizması ile birliktede organik madde gideriminde de etkili olabilmektedir. EK D'de bu denemelerden elde edilen sonuçlar topluca verilmiştir. Farklı klorür konsantrasyonlarında yürütülen elektrokoagülasyon deneylerinde indirgenmiş sülfür türlerinin sülfata oksidasyonunun zamana göre değişimi Şekil 4.14' de verilmiştir.



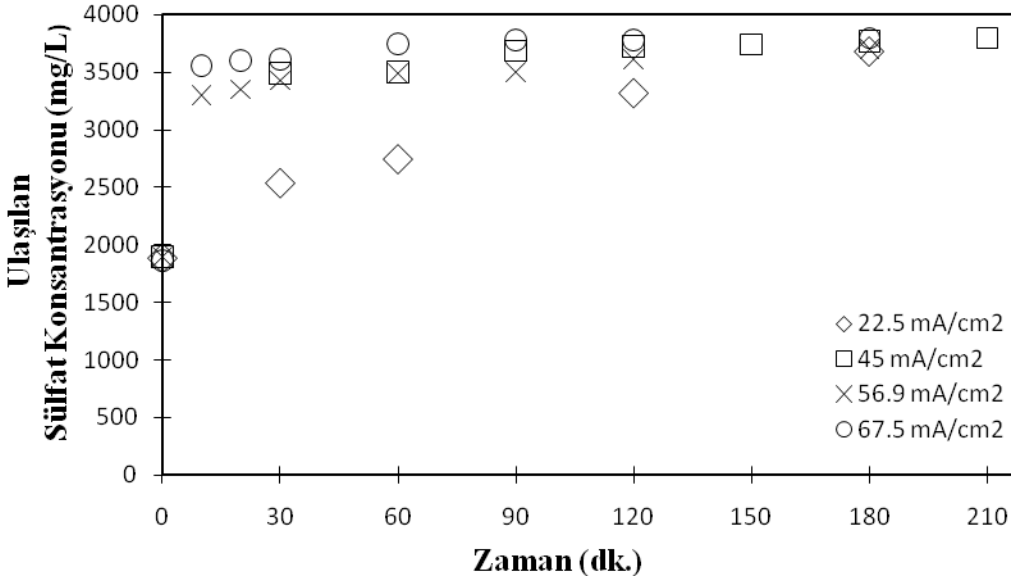
Şekil 4.14: Elektrolit konsantrasyonun Numune II ile yürütülen E.K. uygulamasında indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonuna etkisi

Yapılan denemelerde zamana bağlı olarak elde edilen indirgenmiş sülfür türlerinin sülfata oksidasyonu incelendiğinde artan reaksiyon süresi ile sülfata dönüşümgün arttığı ve yaklaşık 120 dakikada oksidasyonun tamamlandığı görülmektedir. Bununla birlikte 3000 mg/L klorür konsantrasyonuna kadar artan klorür dozajlarında sülfür oksidasyon veriminde belirgin bir iyileşme meydana gelmemektedir. İndirgenmiş sülfür türlerin yüksek olması ve bu türlerin KOİ ölçümüne girişim yapması nedeniyle sadece sülfat oksidasyonunun tamamlandığı 180. dakikalarda KOİ ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde KOİ, numunenin kendi klorür konsantrasyonunda yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarının sonunda 422 mg/L, 2000 mg/L klorür ile yürütülen denemenin sonunda 455 mg/L ve 3000 mg/L klorür ile yürütülenin sonunda ise 428 mg/L olarak bulunmuştur. Bu KOİ sonuçlarından klorür konsantrasyonundaki artışın organik madde giderimi üzerinde de etkisinin ihmal edilebilcek mertebede olduğu söylenebilmektedir. Söz konusu deneysel çalışma verilerinden, denemelerin yürütüldüğü reaksiyon koşullarında, numunenin bünyesinde bulunan klorür miktarının elektrokoagülasyon uygulaması için yeterli olduğu ve elektrolit konsantrasyonunu artırmak için dışarıdan klorür ilavesine gerek olmadığı sonucuna varılmaktadır. Dolayısıyla akım yoğunluğunun elektrokoagülasyon prosesi üzerine etkisi numunenin kendi klorür konsantrasyonunda yürütülen denemeler ile belirlenmiştir.

- **Akım yoğunluğunun etkisi**

Elektrokoagülasyon uygulamasında akım yoğunluğunun organik madde giderimi ve indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen denemelerde Numune II ve III kullanılmıştır. Bu denemeler numunelerin kendi pH değerlerinde, kendi klorür konsantrasyonlarında ve 22.5 – 90 mA/cm^2 (5-20 A) arasında değişen akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Bu deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçların ayrıntılı olarak EK E'de verilmiştir.

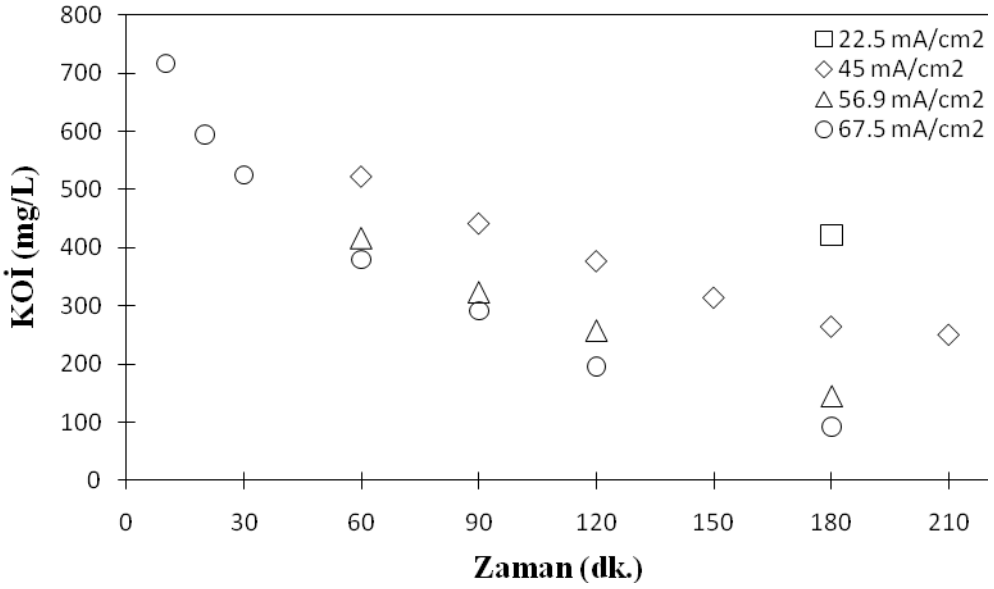
Elektrokoagülasyon uygulamasının Ham Numune II üzerinde yürütüldüğü 22.5 – 67.5 mA/cm^2 arasındaki sabit akım yoğunluklarında elde edilen indirgenmiş sülfür türlerinin sülfata oksidasyon ve KOİ sonuçları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16' de verilmiştir.



Şekil 4.15: Akım yoğunluğunun, Numune II üzerinde yapılan elektrokoagülasyon uygulamasındaki indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonuna etkisi

22.5–67.5 mA/cm^2 arasındaki sabit akım yoğunluklarında gerçekleştirilen denemelerde indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyon hızı karşılaştırıldığında, sabit bir zaman diliminde artan akım yoğunluğunu ile oksidasyon hızının da arttığı Şekil 4.15'ten de görülmektedir. Farklı akım yoğunluklarında yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarında zamana göre sülfat oksidasyonu sonuçları karşılaştırıldığında 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda sülfat oksidasyonunun % 90'nı 120 dakikada gerçekleşiyor iken bu dönüşüm oranı 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 30 dakikada ve daha yüksek akım yoğunluklarında ise uygulamanın 10 dakikaya

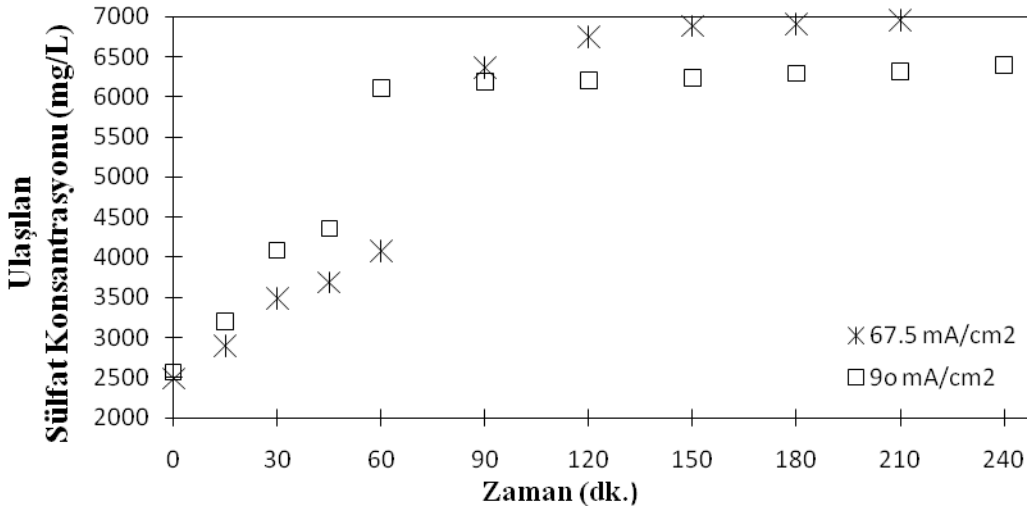
sağlanmaktadır. Elde edilen bu sonuçlardan haraketle akım yoğunluğundaki artışın sülfat oksidasyonu için gerekli olan süreyi azaltıcı diğer bir ifadeyle reaksiyonu hızlandırıcı yönde rol oynadığı söylenebilmektedir. Artan akım yoğunluklarında zamana bağlı KOİ konsantrasyonlarındaki değişim ise Şekil 4.16'da verilmektedir.



Şekil 4.16: Akım yoğunluğunun, Numune II üzerinde yapılan elektrokoagülasyon uygulamasındaki KOİ giderimine etkisi

Şekil 4.16' dan da görüldüğü üzere artan akım yoğunlukları ile KOİ giderme verimlerinde de belirgin bir iyileşme meydana gelmektedir. 180 dakika reaksiyon süresi sonunda akım yoğunluğunun 22.5 mA/cm^2'dan 45 mA/cm^2'ye çıkartılması durumunda çıkış KOİ'leri 422 mg/L'den 264 mg/L'ye düşürülmüştür. Elde edilen bu çıkış KOİ değeri 200 mg/L olan deşarj standartlarını sağlamamıştır (SKKY, 1998). KOİ deşarj standardının sağlandığı elektrokoagülasyon uygulamaları 56.9 mA/cm^2 ve üserindeki akım yoğunluğunda gerçekleştirilen denemelerdir. Bu denemelerde 56.9 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda 180 dakika işletme süresi sonunda KOİ 144 mg/L'ye düşürülmüştür. 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen elektrokoagülasyon uygulaması ise KOİ deşarj standardını 196 mg/L çıkış KOİ'si ile 120 dakika sağlamaktadır. Elde edilen bu sonuçla ham numunenin (Numune II) gerek indirgenmiş sülfür türlerinin sülfata oksidasyonu gerekse deşarj standartlarının sağlandığı çıkış KOİ konsantrasyonları değerlendirildiğinde numunenin kendi pH' ında ve kendi elektrolit konsantrasyonunu da yürütülen elektrokoagülasyon uygulaması için optimum akım yoğunluğu 67.5 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir. Gerek

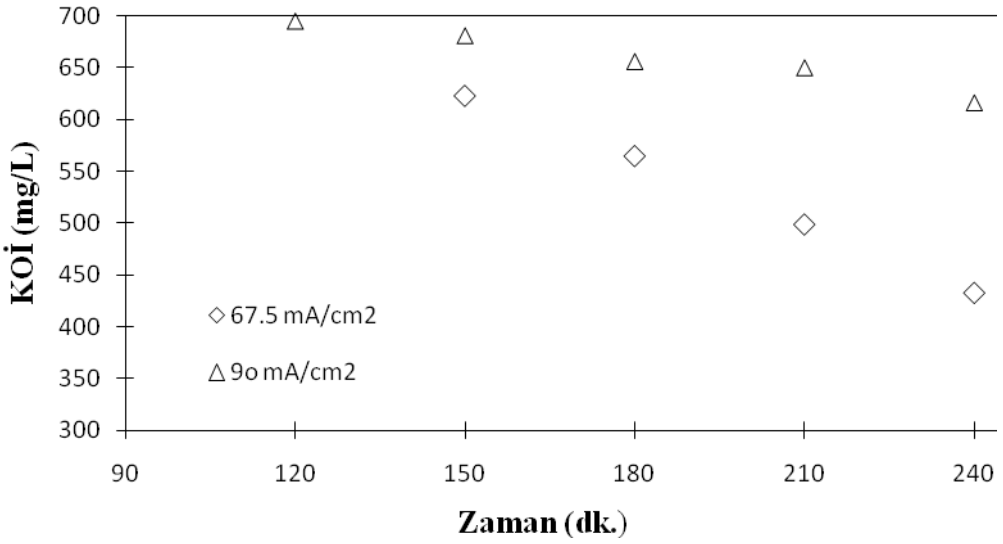
indirgenmiş sülfür türleri gerekse organik madde içeriği bakımından Numune II'ye nazaran daha kuvvetli bir yapı sergileyen Numune III'ün elektrokoagülasyon uygulaması bu optimum akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Söz konusu numunenin orirjinal pH'sı 12.7 gibi yüksek bir değerdir. Bu nedenle Numune III'ün pH'ı Numune II'nin pH'ına benzer olarak 12.4'e HCl çözeltisi kullanılarak düşürülmüştür. Bu pH ayarı sonrasında numunedeki klorür konsantrasyonu 1300 mg/L'den 1900 mg/L'ye yükseltilmiştir. Söz konusu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 aynı zamanda 90 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen elektrokoagülasyon çalışmalarında elde edilen deneysel verileri de içermektedir. Bu her iki akım yoğunluğunda Numune III üzerinde yürütülen elektrokoagülasyon çalışmaları EK F'de verilmiştir.



Şekil 4.17: Akım yoğunluğunun, Numune III üzerinde yapılan elektrokoagülasyon uygulamasındaki indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonuna etkisi

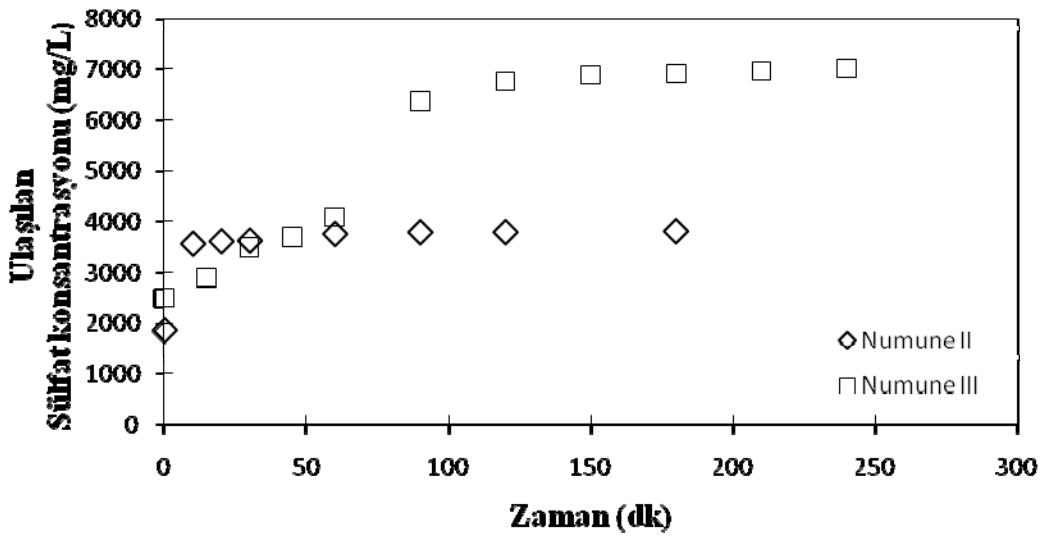
Şekil 4.17.'den de görüldüğü üzere her iki akım yoğunluğunda, artan reaksiyon sürelerinde indirgenmiş sülfür türlerinin oksidasyonuyla sülfata dönüşüm artmaktadır. Bununla birlikte 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda daha hızlı bir oksidasyonun gerçekleştiği Şekil 4.17' den görülmektedir. Bu görüş 90 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulamasının 240. dakikasında halihazırda oksitlenmemiş % 10'luk bir indirgenmiş sülfür türlerininin mevcudiyetiyle de desteklenebilmektedir. 90 mA/cm^2 akım yoğunluğunun uygulanması durumunda proses verimindeki bu kötüleşme ulaşılan KOİ çıkış

konsantrasyonlarında da gözlenmektedir (bkz. Şekil 4.18.). Örneğin 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 240 dakika işletme süresi sonunda ulaşılan çıkış KOİ konsantrasyonu 433 mg/L iken 90 mA/cm$^{2'}$de bu konsantrasyon 616 mg/L olarak ölçülmüştür. 90 mA/cm^2 akım yoğunluğunda daha düşük oksidasyon verimlerinin elde edilmesi elektrokoagülasyon uygulaması sırasında yüksek sülfat konsantrasyonunun neden olduğu pasivasyon ile izah edilebilmektedir.



Şekil 4.18: Akım yoğunluğunun, Numune III üzerinde yapılan elektrokoagülasyon uygulamasındaki KOİ giderimine etkisi

Bünyesinde daha düşük indirgenmiş sülfür türleri ve sülfat bulunduran hali temsil eden Numune II ve daha yüksek durumu temsil eden Numune III'nin 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarında elde edilen veriler Şekil 4.19'da verilmiştir.

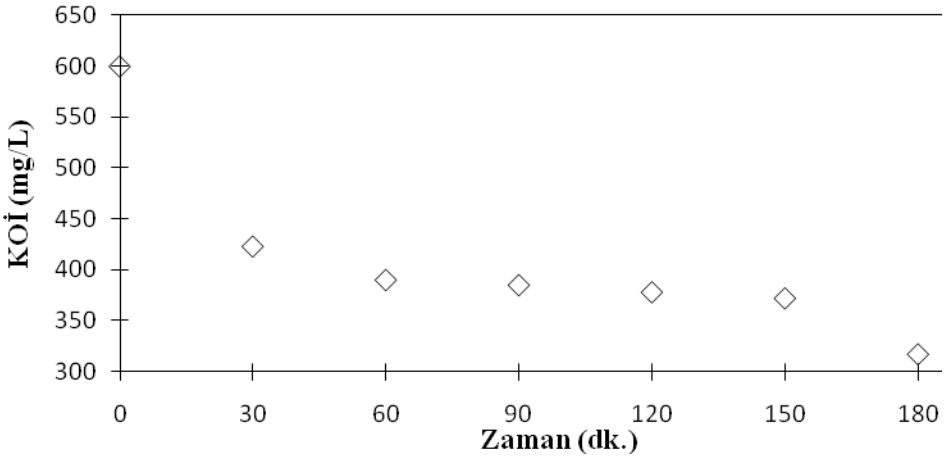


Şekil 4.19: Numunenin içerdiği indirgenmiş sülfür türleri ve sülfat konsantrasyonun sülfür oksidasyonuna etkisi

Şekil 4.19 incelendiğinde Numune II'deki indirgenmiş sülfür türlerinin % 90'nının sülfata dönüşümü ilk 10 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleşirken, Numune III' de bu dönüşüm 90 dakikalık bir zaman diliminde sağlanmaktadır. Oksidasyon hızındaki bu düşüş ise pasivasyon ile izah edilebilmektedir. Numune II ve Numune III' deki başlangıç KOİ konsantrasyonları birbirine yakın olmasına rağmen Numune II'nin bünyesinde organik maddelerin gideriminde Numune III'e göre çok daha yüksek giderimin elde edilmesinin nedeni de yine pasivasyon ile ilişkilendirilebilmektedir. Pasivasyon, Numune III' de sülfat dönüşüm hızını azalttığı için organik madde giderim verimleri üzerinde de olumsuz bir etkiye neden olmuştur.

4.4.5.2. Hava ile Katalitik Sülfür Oksidasyonuna Tabi Tutulmuş Numunelerin Üzerinde Yürütülen Elektrokoagülasyon Deneyleri

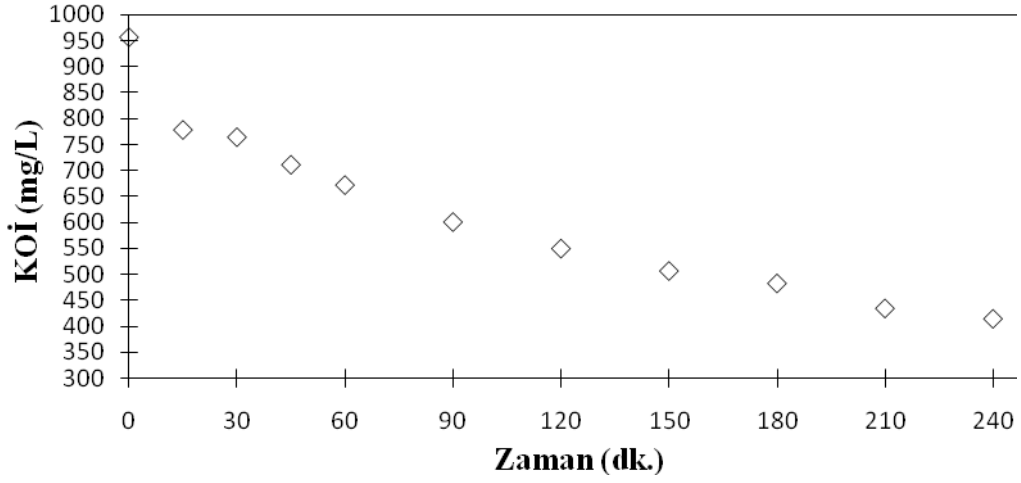
Numune II ve Numune III bünyesinde bulunan indirgenmiş sülfür türlerinin sülfata dönüştürülmesi amacıyla hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş ve bu uygulamayı takiben söz konusu numuneler elektrokoagulasyon prosesi ile arıtılmıştır. Bu uygulama ile numunelerıin bünyesinde bulunan organik maddelerin elektrokoagülasyon prosesi ile giderimi hedeflenmiştir. 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, kendi klorür konsantrasyonunda (1400mg/L), hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş Numune II için elde edilen sonuçlar Şekil 4.20 ve EK G'de verilmiştir.



Şekil 4.20: Hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş Numune II' nin E.K. proesesiyle zaman bağlı koi giderimi

Bu arıtma düzeni ile elektrokoagülasyon prosesinin ilk 30 dakikasında KOİ 423 mg/L' ye indirilmiştir. 180 dakikalık işletme süresi sonunda ise çıkış KOİ konsantrasyonu ise 317 mg/L' ye düşürülmüştür. Ulaşılan bu KOİ değeri deşarj standardı olan 200 mg/L'nin üzerindedir. Söz konusu uygulamada başlangıç pH değeri 7.1' den 180 dakikalık işletme süresi sonunda 9.6' ya yükselmiştir.

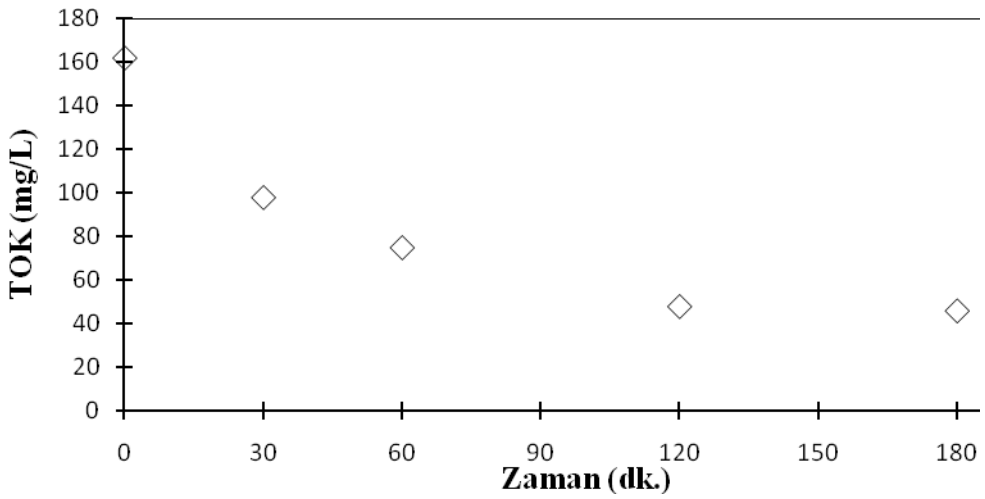
Hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş Numune III'ün 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 1900 mg/L klorür konsantrasyonunda yürütülen elektrokoagülasyon uygulaması sırasında ki KOİ değişimleri Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21: Hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş Numune III' ün E.K. proesesiyle zaman bağlı KOİ giderimi

Bu şekil incelendiğinde artan reaksiyon süresi ile KOİ konsantrasyonunda azalma meydana geldiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte 240 dakika gibi uzun bir işletme süresi sonunda çıkış KOİ konsantrasyonu ancak 415 mg/L' ye düşürülmüştür. Elde edilen bu çıkış KOİ konsantrasyonu deşarj standardının oldukça üstünde kalmıştır. Bu elektrokoagülasyon uygulaması esnasında başlangıç pH' ı 10.3'den 240 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 9.81' e düşmüştür.

Hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna ve bunu takiben etrinjit çöktürmesi uygulamasına tabi tutulmuş Numune II üzerinde 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen elektrokoagülasyon uygulaması esnasında zamana bağlı ölçülen TOK konsantrasyonları Şekil 4.22' de görülmektedir. EK H'de bu deneylerden elde edilen sonuçlar topluca verilmektedir. Söz konusu uygulama etrinjit çöktürmesi sonrası gerçekleştirildiğinden bünyesinde yüksek miktarda klorür (12385 mg/L) bulundurmaktadır. Yüksek klorür konsantrasyonu nedeniyle bu uygulamada zamana bağlı alınan numunelerde KOİ ölçümü gerçekleştirilememiştir.



Şekil 4.22: Hava ile katalitik sülfür oksidasyonuna tabi tutulmuş Numune III' de etrinjit çöktürmesi sonrasında uygulanan E.K. prosesinde zaman bağlı TOK giderimi

Şekil 4.22'den de görüldüğü gibi elektrokoagülasyon uygulamasının 120. dakikasında başlangıç TOK konsantrasyonu 160 mg/L'den % 70 verimle 48 mg/L' ye düşürülmüştür. 120 dakikanın üzerinde ise uzatılan reaksiyon sürelerinde ilave bir TOK giderimi gözlenmemiştir. Yüksek klorür konsantrasyonu nedeniyle bu uygulamanın 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda çok yüksek miktarda (11690 mg/L) çamur oluşmuştur. SKKY 1998' de söz konusu atıksuların alıcı ortama deşarj

standartları arasında TOK parametresi yer almamaktadır. Organik madde deşarjı sadece KOİ parametresi ile sınırlandırılmaktadır. Bu nedenle bu arıtma düzeni sonrası oluşan atıksuların organik madde içeriği bakımından deşarj standartlarını sağlayıp sağlayamadığı konusunda hasas bir değerlendirme yapılamamaktadır. Bununla birlikte söz konusu numunenin TOK/KOİ oranı 2.4 (1000/414) olduğu düşünüldüğünde ve elektrokoagülasyon uygulaması sonunda bu oranın değişemediği kabul edildiğinde 46 mg/L TOK konsantrasyonunun KOİ eşdeğeri yaklaşık 110 mg/L olarak hesaplanabilmektedir. Bu hesapla bulunan KOİ değeri deşarj standartlarının altında kalmaktadır.

4.4.6. Elektrokoagülasyon sonrası yapılan ilave fiziksel-kimyasal arıtma işlemleri

4.4.6.1. Elektrokoagülasyon sonrası sülfat giderimi

İndirgenmiş sülfür türleri elektrokoagülasyon işlemi sonucunda sülfat formuna dönnüştürülmektedir. Fakat sülfat giderimi gerektiği hallerde özelliklede ön arıtma deşarj standartlarının sağlanması istendiğinde, sülfat konsantrasyonun 1500-1700 mg/L değerlerine indirilmesi gerekmektedir. 1500-1700 mg/L sülfat konsantrasyonları ön arıtmada uluslararası sülfat deşarj standartlarıdır. Bunlardan 1700 mg/L süllfat konsantrasyonu halen İSKİ tarafından kullanılmaktadır. Bu kapsamda sülfat giderimi sağlamak üzere etrinjit çöktürmesi yapılmıştır. Etrinjit çöktürmesiyle ilgili bölümden elde edilen sonuçlar ışığında stokiyometrik dozlarda ve optimum olarak belirlenen pH 11.3'de yürütülmüştür. Etrinjit çöktürme deneyleri KOİ deşarj limitlerini sağlayan elektrokoagülasyon çıkış atıksularında uygulanmıştır. Bu uygulama sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.18 ve Çizelge 4.19'de verilmiştir.

Çizelge 4.18: Ham Numune II'nin 56.9 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. çıkışı etrinjit çöktürmesi

Numune (Giriş)			Etrinjit (çıkış)		Sülfat Giderimi (%)
pH	Sülfat (mg/L)	KOİ	pH	Sülfat (mg/L)	
10.47	3700	144	11.321	930	75

Çizelge 4.19: Ham Numune II'nin 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. çıkışı etrinjit çöktürmesi

Numune (Giriş)			Etrinjit (çıkış)		Sülfat Giderimi (%)
pH	Sülfat (mg/L)	KOİ	pH	Sülfat (mg/L)	
10.02	3800	93	11.315	1240	67

Deneysel sonuçlar incelendiğinde etrinjit çöktürmesinden beklenen verim elde edilememekte ancak ön arıtma deşarj standartlarını rahatlıkla sağlayabilir düzeyde olduğunu ve bu şekilde sülfat parametresi dahil olmak üzere atıksuyun tüm parametrelerinin deşarja uygun hale getirildiği söylenebilmektedir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada tekstil endüstrisi indigo boyama atıksularının arıtılabilirliği ele alınmıştır. Bu atıksuların temel kirletici parametrelerinin belirlenmesiyle, indirgenmiş sülfür türleri ve buna paralel olarak organik madde giderimine yönelik fiziksel-kimyasal arıtma ve elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilmesi için gerekli arıtma işlemleri ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmiş, daha sonra da elektrokoagülasyon işleminin biyolojik arıtmaya bir alternatif olup olamayacağı deneysel olarak incelenmiştir.

Karakterizasyon üç atıksu numunesi üzerinde yapılmıştır. Temel kirletici parametreler ve bunların aldığı değerler aşağıda özetlenmiştir.

- İlk olarak atıksu karakterizasyonu yapılmıştır. Bu atıksu karakterizasyonunda literatürden de elde edilen bilgilerle indirgenmiş sülfür türleri, sülfat, KOİ ve renk parametrelerini sorunlarıyla birlikte ortaya konulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda 1. Numunenin atıksu karakterizasyonu pH 11.4, AKM 300 mg/L, TÇM 13000 mg/L, renk 300 Pt-Co, klorür 1500 mg/L, sülfür 370 mg/L, sülfit 2000 mg/L, sülfat 4500 mg/L, oksidasyon sonrası sülfat 7100 mg/L, oksidasyon sonrası KOİ 1100 mg/L, 2. Numune‘nın karakterizasyonu da pH 12.4, AKM 200 mg/L, TÇM 8500 mg/L, renk 310 Pt-Co, klorür 1450 mg/L, sülfür 51 mg/L, sülfit 1300mg/L, sülfat 1900mg/L, oksidasyon sonrası sülfat 3800 mg/L, oksidasyon sonrası KOİ 1000mg/L ve 3. Numune‘nın karakterizasyonu ise pH 12.7, AKM 220 mg/L, TÇM 14300 mg/L, renk 310 Pt-Co, klorür 1300 mg/L, sülfür 180 mg/L, sülfit 2200 mg/L, sülfat 4500 mg/L, oksidasyon sonrası sülfat 6900 mg/L, oksidasyon sonrası KOİ 1100 mg/L olarak belirlenmiştir.

Bu karektarizasyon değerlendirildiğinde atıksuyun arıtma açısından çeşitli sorunları olduğu görülmüştür. İlk tespit edilen sorun hemen hemen her arıtma işlemini etkileyecek olan indirgenmiş sülfür türleridir. Bu türlerin oksitlenmesi ile ortaya

çıkacak sülfat halihazırda bulunan sülfat konsantrasyonunu daha da artırarak uygulanabilecek diğer artıma yöntemlerini etkileyecektir. Diğer taraftan renk sadece deşarj bakımından değil arıtma sistemlerinin işletilmesini ve takibini engelleyecek ölçüde yüksek düzeydedir. Organik madde konsantrasyonu ise benzer tekstil endüstrisi atıksuları ile aynı düzeylerde bulunmaktadır. Bu çalışma sonuçlarının önemi ve uygulamaya yönelik değerlendirilmesi aşağıdaki gibi açıklanabilmektedir.

- Hava ile katalitik sülfür oksidasyonu, H_2O_2 ile yapılan sülfür oksidasyonu referans alındığında, oksidasyonun pratik olarak 48 saat gibi bir sürede, 200 cm^3/Ldk'lık hava debisi uygulanarak pH 12' nin üzerinde yürütülen denemelerde tamamlanabileceğini göstermiştir. Hava ile katalitik oksidasyon organik madde ve renk giderimi üzerinde etkili olmamıştır. Ancak hava ile katalitik sülfür oksidasyonu uygulanabilir bir oksidasyon alternatifi olarak değerlendirilmiştir.
- Sülfat gideriminde referans olarak kullanılan baryum sülfat çöktürmesinden, nötr pH'da, stokiyometrik dozlarda pratik olarak % 100 verim elde edilmiştir. Baryum sülfat çöktürmesinin referans uygulaması olarak kullanılamasının başlıca nedeni uygulamada çıkabilecek sorunlar ve maliyetinin oldukça yüksek olmasıdır.
- Hava ile katalitik sülfür oksidasyonu sonrası uygulanan kalsiyum sülfat çöktürmesinde beklenen verim elde edilememiş ve çöktürme verimi % 14 ile sınırlı kalmıştır.
- Etrinjit çöktürmesi hem atıksu yapısına ve dozajına hem de pH'a önemli düzeyde bağlılık göstermektedir. Bu nedenle uygulamada optimum koşulların belirlenmesi için aytıntılı deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar da hava ile katalitik oksidasyon sonrası pH 11.3 ile pH 11.5 arasında uygulanan etrinjit çöktürmesiyle % 99' ün üstünde sülfat giderimi gerçekleştirilmiştir. Dozaj, alkalinitenin kalsiyum dozunun ilave olarak hesaba katılmasıyla stokiyometrik olarak belirlenmiştir.
- Etrinjit çöktürmesiyle sülfatın yanı sıra kısmen KOİ giderimi de sağlanmıştır. Bunun dışından bu uygulamayla renk problemi de tamamen çözüldüğü için koagülasyon gibi proseslere ihtiyaç duyulmamıştır. Çok amaçlı kullanımı ve iyi giderimler elde edilmesi nedeniyle etrinjit çöktürmesi verimlerinin

değerlendirilmesi yapılarak hava ile sülfür oksidasyonuna benzer şekilde dizayn ve işletme parametreleri yapılan ayrıntılı çalışmalarla belirlenmiştir.

- Koagülasyon deneyleri renk KOİ giderimi amacıyla yürütülmüştür. Alum ve $FeCl_3$ kullanılarak yürütülen çalışmalar sırasıyla pH 5.5 ve nötr pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Alum'da 1500 mg/L ve $FeCl_3$ 2000 mg/L dozlarına kadar çıkılarak renkte en falza % 30 giderim verimi belirlenirken KOİ'de ise % 70 giderim verimi 2000 mg/L $FeCl_3$ dozuyla elde edilmiştir.
- Elektrokoagülasyon çalışmalarında aluminyum elektrotlarla sonuç alınamadığından uygulama palkanmaz çelik elektrotlarla yürütülmüştür.
- Elektrokoagülasyon prosesi ilk aşamada ham numuneler üzerinde sülfat giderimi dışında atıksudaki tüm kirletici parametrelerin tek kademede uzaklaştırılmasına yönelik bir uygulama olarak düşünülmüştür. Bu uygulamada öncelikle elektrokoagülasyon temel parametrelerinin proses verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Klorür konsantrasyonunun proses verimine etkisi 1400 mg/L (numunenin kendi klorür konsantrasonunda), 2000 mg/L ve 3000 mg/L klorür konsantrasyonlarında uygulanan denemelerle incelenmiş ve elektolit konsantrasyonunun organik madde giderimine etkisinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu belirlenmiştir. Proses verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ise 1400 mg/L klorür konsantrasyonunda 22.5 – 90 mA/cm^2 arasındaki akım yoğunluklarında denemeler yapılarak incelenmiştir. 45 mA/cm^2 akım yoğunluklarında KOİ 264 mg/L'ye kadar düşürülmüş ancak deşarj standardı sağlanamamıştır. KOİ deşarj standardı olan 200 mg/L'nin değerlerin altına Numune II' yle ancak 56.9 mA/cm^2 ve üzerindeki akım yoğunluklarında 120 dakikalik çalışma süreleri sonunda düşürülmüştür. Bu nedenle daha kuvvetli bir yapı sergileyen Numune III' de elektrokoagülasyon uygulaması 67.5 ve 90 mA/cm^2 akım yoğunluklarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada indirgenmiş sülfür türlerinin büyük ölçüde sülfata dönüştürülmesine karşın KOİ konsantrasyonlarında standart değerlerine ulaşılamamıştır. Bunda en büyük etkenin yüksek sülfat konsantrasyonları nedeniyle oluşan pasivasyon olayının olduğu ve pasivasyonun sülfata dönüşüm hızını azalttığı için organik madde verimleri üzerinde olumsuz etkiye yol açtığı sonucuna varılmıştır.

- Son aşamada hava ile katalitik oksidasyona tabi tutulmuş Numune II üzerinde 1400 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5mA/cm2 akım yoğunluğunu uygulanarak elektrokoagülasyon prosesi gerçekleştirilmiş ve KOİ ancak 317 mg/L konsantrasyonuna kadar indirilebilmiştir. Numune III' de 67.5 mA/cm^2'akım yoğunluğu ve 1900 mg/L klorür konsantrasyonunda yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasında KOİ konsantrasyonu zamanla azalmış fakat 240 dakika sonunda KOİ değeri 415 mg/L olarak elde edilmiştir.
- Diğer taraftan hava ile katalitik oksidasyon yapılan ve aynı zamanda etrinjit çöktürmesi ile sülfat giderimi gerçekleştirilmiş numunenin elektrokoagülasyon uygulaması 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve etrinjit çöktürmesi nedeniyle yüksek klorür konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamada organik madde giderimi amaçlandığından sonuçlar numuneni yüksek klorür içeriği nedeniyle KOİ ölçümü yapılamadığından TOK cinsinden değerlendirilmiştir. 180 dakikalık çalışma süresi sonunda TOK değeri 46 mg/L' ye düşürülmüş ve bu değer KOİ/TOK oranı 2.4 olarak kabul edildiğinde 110 mg/L KOİ eşdeğerine karşılık geldiği hesaplanarak deşarj standardını tuturduğu belirlenmiştir.
- Ham numununeye II'ye uygulanan elektrokoagülasyon denemeleri çıkışında sülfat giderme amacıyla etrinjit çöktürmesi yapıldığında, hava ile katalitik sülfür oksidasyonu sonrasında alınan yüksek verim elde edilememiş ancak kanala deşarj için gereken sülfat kriterleri sağlanmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada indigo boyama atıksularının fiziksel-kimyasal arıtma yöntemleri ve elektrokoagülasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar indirgenmiş sülfür türleri, sülfat, organik madde ve renk parametrelerinin çeşitli altrenatifler ile arıtılabileceği ortaya konmuştur. Elektrokoagülasyon uygulaması sülfat dışında bütün parametrelerin giderimi için tek adımlı bir altrenatif olarak öne çıkmıştır. Biyolojik arıtmaya gerek kalmadan diğer bütün parametreleri arıttığı gibi organik maddeyi de yüksek verimlerle giderebileceği görülmüştür. Ancak bu arıtmada sülfür oksidasyonuyla organik madde oksidasyonunun bir rekabeti söz konusudur. Bu nedenle uygulama acısından son derece avantajlı görünen elektrokoagülasyon prosesinin uygulamaya geçirilebilmesi için aşağıdaki noktaları kapsayan ilave çalışmaların yapılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir.

- Yüksek sülfat konsantrasyonlarında meydana gelen pasivasyon olayının araştırılması ve çözüm yollarının ortaya konması.
- Elektrokoagülasyonda sülfür oksidasyonu ile organik madde arasındaki ilişki incelenerek, daha ayrıntılı olarak ortaya konması.

Ayrıca genel olarakta apılan çalışmalar sırasında hem bir takım noktaların aydınlatılması hem de bir takım sonuçların genişletilmesi acısından aşağıda belirtilen noktaların dikkate alınmasında yarar vardır.

- Oksidasyon işleminde kullanılan indirgenmiş sülfür türlerinin sülfata oksitlenmesi için kullanılan oksidanların daha sonraki uygulamalara etki ettiği saptanmış fakat bu etkilerin nedenleri ayrıntılı olarak araştırılamamıştır.
- Proseste kullanılan kimyasal maddeler indigo boyamacılığında sürekli kullanım bulan maddeler olduğu için her bir kimyasalın prosese yaptığı etki ve bu etki sonucu atıksuda oluşturacağı değişikliklerin sentetik numunelerle belirlenmesi düşünülmüş fakat uygulanamamıştır.
- Etrinjit çöktürme verimi atıksu yapısıyla değişiklik gösterdiği belirlenmiş ancak bu etki ile ilgili faktörler ayrıntılı olarak incelenememiştir.

KAYNAKLAR

Alinsafi A., Khemis M., Pons M. N., Leclerc J. P., Yaacoubi A., Benhammou A., And Nejmeddine A., 2005. Electro-Coagulation Of Reactive Textile Dyes And Textile Wastewater, *Chemical Engineering And Processing*, **44**, 461-470.

Arıcı, T., 2000. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerinden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Armstrong, R. D., Todd, M., Atkinson, J. W., Scott, K., 1996. Selective Electodeposition Of Metals From Simulated Waste Solutions. *Journal Of Applied Electrochemistry.* **26**, 379-381.

Atkins, M., Glasser, F. P., Kindness, A., 1992. Cement Hydrate Phases: Solubility At 25^{o}c, *Cement And Concrete Research,* **22**, Pp 241-246.

Basiri, P., J., Mahmood, A., 2007.Decolorization Of Synthetic And Real Wastewater By İndirect Electrochemical Oxidation Process, *Acta Chimica Slovenica*, **54**, 792-796.

Başıbüyük, M., Yüceer, A. Ve Yılmaz, T., 1998. Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, **1.Atıksu Sempozyumu**, Kayseri , 82-86.

Bechtold, T., Turcanu, A., Schrott, W., 2006. Electrochemical Decolourisation Of Dispersed İndigo On Boron-Doped Diamond Anodes, *Diamond & Related Materials,* **15**, 1513–1519.

Benjankiwar, R. S., 2005. Electrochemical Treatment Of Cigarette İndustry Wastewater: Feasibility Study, *Water Research*, **36**, 4386-4390.

Bozic, M., Kokol, V., 2008. Ecological Alternatives To The Reduction And Oxidation Processes İn Dyeing With Vat And Sulphur Dyes, *Dyes And Pigments*, **76**, 299-309.

Cameselle, C., Pazos, M. And Sanroman M.A., 2005. Selection Of An Electrolyte To Enhance The Electrochemical Decolourisation Of İndigo. Optimisation And Scale – Up, *Chemosphere, ,***60**, 1080-1086.

Can, O., T., Bayramoglu, M., Kobya, M., Demirbas, E., 2005. Treatment Of The

Textile Wastewater By Combined Electrocoagulation, *Chemosphere*, **62**, 181–187.

Chatzisymeon, E., Xekoukoulotakis, N., P., Coz, A., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2006. Electrochemical Treatment Of Textile Dyes And Dyehouse Effluents, *Journal Of Hazardous Materials*, **B137**, 998–1007.

Chen, G., 2004. Electrochemical Technologies İn Wastewater Treatment, *Separation And Purification Technology*, **38**, 11-41.

Ciardelli, G., **Ranieri, N.,** 2000. The Treatment And Reuse Of Wastewater İn The Textile İndustry By Means Of Ozonation And Electroflocculation. *Water Research,* **35**, 2, 567-572.

Copper, P., 1995. Color İn Dyehouse Effluent, Technical Executive, Courtaulds Textil*e*, Nottingham.

Correia, V. M., Stephenson, T., Judd, S. J., 1994. Characterization Of Textile Wastewater- A Rewieve, *Environmental Technology* **15**, 917, 929.

Daneshvar N., Khatatee. A. R., Ghadim A. R. A., Rasoulifard M. H., 2007. Decolorization Of C.I. Acid Yellow 23 Solution By Electrocoagulation Process: İnvestigation Of Operational Parameters And Evaluation Of Specific Electrical Energy Consumption. *Journal Of Hazardous Material*. **148**, 566-572.

Daneshvar, N., H. A. Sorkhabi, M. B. Kasiri, 2004. Decolorization Of Dye Solution Containing Acid Red 14 By Electrocoagulation With A Comparative Investigation Of Different Electrode Connections, *Journal Of Hazardous Material,* **B 112**, 55-62.

Dogan, D., Turkdemir, H., 2004. Electrochemical Oxidation Of Textile Dye İndigo, *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, Doi:10.1002/Jctb.1262.

Duran, M.,Demirer, N., 1997. S*u Arıtımında Temel İşlemler*, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara.

Eyvaz, M., Bayramoğlu, M Ve Kobya, M., 2006. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılması: Teknik Ve Ekonomik Değerlendirme, *Su Kirlenmesi Kontrolü*, **16**, 55-65.

Germirli, F., Orhon D. Ve Tünay, O., 1990. Tekstil Endüstrisinde Atıksu Özelliklerini Etkileyen Faktörler: Örnek Tesislerde Uygulama, *2.*

Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İ.T.Ü. İstanbul, Eylül 95-108.

Göknil, H., Toröz, İ., Ve Çimsit, Y., 1984. Tekstil Endüstrisi Atıksularında Kontrol Ve Kısıtlama Esasları Projesi, *T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü,* Aralık

Gürses A., Yalçin M. Ve Doğar C., 2002. Electrocoagulation Of Some Reactive Dyes: A Statistical İnvestigation Of Some Electrochemical Variables,*Waste Management*, **22**, 491 – 499.

Höglund, D. O., 1992. Some Notes On Ettringite Formation İn Cementitious Materials; İnfluence Of Hydration And Thermodynamic Constraints For Durability, *Cement And Concrete Research*, **22**; Pp. 217-228.

Jüttner, K., **Gala, U., Schmeider, H.,** 2000. Electrochemical Approaches To Environmental Problems İn The Process İndustry. *Electrochemica Acta*. **45**, 2575-2594.

Kim, T. H., Park, C., Shin, E. B. And Kim, S., 2002. Decolorization Of Disperse And Reactive Dyes By Continuous Electrocoagulation Process, *Desalination*, **150**, 165-175.

Kobya M., Can O. T. Ve Bayramoğlu M., 2003. Treatment Of Textile Wastewaters By Electrocoagulation Using İron And Aluminum Electrodes, *Journal Of Hazardous Materials*, **100**, 163 – 178.

Kobya, M., Çiftçi, C., Bayramoğlu, M. Ve Şensoy, M., T., 2007. Study On The Treatment Of Waste Metal Cutting Fluids Using Electrocoagulation, *Separation And Purification Technology*, (İn Press).

Koparal, A., S., Yavuz Y., Gurel, C., Ogutveren, B., U., 2007. Electrochemical Degradation And Toxicity Reduction Of C.I. Basic Red 29 Solution And Textile Wastewater By Using Diamond Anode, *Journal Of Hazardous Materials* ,**145**, 100–108.

Korbahti, B., K., 2007. Response Surface Optimization Of Electrochemical Treatment Of Textile Dye Wastewater, *Journal Of Hazardous Materials*, **145**, 277–286.

Kuzel, J. H., 1996. Initial Hydration Reaction And Mechanism Of Delayed Ettringite Formation İn Porland Cements, *Cement And Concrete Composites,* **18**, 195-203.

Manu, B., 2007. Physico-Chemical Treatment Of İndigo Dye Wastewater, Departmenr Of Civil Engineering, Manipal Institute Of Technology, Karnataka,

İndia, Doi:10.1111ij.1478-4408.2007.00080.X

Manu, B., Chaudhari, S., 2003. Decolorization Of İndigo And Azo Dyes İn Semicontinuous Reactors With Long Hydraulic Retention Time, *Process Biochemistry*, **38**, 1213- 1221.

Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J. And Cocke, D. L., 2004. Fundamentals, Present And Future Perspectives Of Electrocoagulation, *Journal Of Hazardous Materials*, **B114**, 199 – 210.

Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. And Cocke, D. L., 2001. Electrocoagulation (EC)-Science And Applications, *Journal Of Hazardous Materials,* **B84**, 29-41.

Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes D. A.G., Morkovsky P., Parga J.R., And Peterson E., 2007. Electrocoagulation Mechanism For COD Removal, *Seperation And Purification Technology*, **56**, 204-211.

Müller, K., 1992. Electroflotation From The Double Layer To Trouble Waters İn Oliver J. Murphy And Vs. (Eds), Eletrochemistry İn Transition, Plenum Pres, New York, USA.

Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. And Grandi, F. Z., 1996. Electrochemical Treatment Of Textile Wastewater. *Water Science And Technology*, **34**, 11, 17-24.

Ölmez, T., 1999. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon İle Renk Giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Özcan, Y. Ve Ulusoy, E., 1984. *Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği*, İ.T.Ü. Mühendislik Fakültesi, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.

Özgürses, M. T., 2003. Elektrokoagülasyon İle Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.

Panizza, M., **Boca, C., Cerisola, G.,** 2000. Electrochemical Treatment Of Wastewater Containing Polyaromatic Organic Amines. *Water Research*., **34**, 9, 2604-2605.

Ping, X., Beaudion J. J., 1992. Mechanism Of Sulphate Expansion, I. Termodynamic Principle Of Crystallization Pressure, *Cement And Concrete Research* **Vol 22**, 631-640.

Raju, G., B., Karuppiah, M., T., Latha, S., S., Parvathy, S., Prabhakar, S., 2008. Treatment Of Wastewater From Synthetic Textile İndustry By Electrocoagulation–Electrooxidation, Chemical Engineering Journal,

Doi:10.1016/J.Cej.2008.01.008 .

Roessler, A., Crettenand, D., 2004. Direct Electrochemical Reduction Of Vat Dyes İn A Fixed Bed Of Graphite Granules, *Dyes And Pigments*, 63, 29-37.

Sözen, S., 1991. Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü, *Su Kalitesi Kontrolü Dergisi*, İ.T.Ü. İstanbul, 3, 133-144.

Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği, 1998. Resmi Gazete, Sayı: 19919, 4 Eylül.

Şengil, İ.A., Özacar, M., 2006. Treatment Of Dairy Wastewaters By Electrocoagulation Using Mild Steel Electrodes, *Journal Of Hazardous Materials*, **B137**, 1197–1205.

Şengül, F., Küçükgül E., 1995. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel- Kimyasal Temel İşlemler Ve Süreçler.

Tünay, O., Kabdaşlı, I., Orhon, D. And Eremektar, G., 1996. Color Removal From Textile Wastewater, *Water Science And Technology*, **34**, 9-16.

Unlu, M., Yukseler, H,. Yetis, U., 2009. Indigo Dyeing Wastewater Reclamation By Membrane-Based Filtration And Coagulation Processes, *Desalination* **240**, 178-185

Uygun, R., 2003. Demir Ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon İle Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Kocaeli.

Vautier, M., Guillard, C., Herrmann, J., M., 2001. Photocatalytic Degradation Of Dyes İn Water: Case Study Of Indigo And Of Indigo Carmine, *Journal Of Catalysis*, **201**, 46–59.

Vlysides, A. G., Papaioannou, D., Loizidoy, M., Karlis, P. K., Zorpas, A. A., 2000. Testing An Electrochemical Method For Treatment Of Textile Wastewater. *Waste Managment*. **20**, 569-574.

Vlyssides, A., G., Loizidou, M., Karlis P., K., Zorpas A., A., Papaioannou, D., 1999. Electrochemical Oxidation Of A Textile Dye Wastewater Using A Pt/Ti Electrode, *Journal Of Hazardous Materials*, **B70**, (), 41–52.

Wang, X., Zeng, G., Zhu, J., 2008. Treatment Of Jean-Wash Wastewater By Combined Coagulation, Hydrolysis/Acidification And Fenton Oxidation, *Journal Of Hazardous Materials*, **153**, 810–816.

Warren, C. J., Reardon, E. J., 1994. The Solubility Of Ettringite At 25^{o}c**,** *Cement And Concrete Research,* **Vol 24**, No 8, Pp 1515-1524.

Widner, R. C., Sousa, M. F. B., Bertazzoli, R., 1998. Electolytic Removal Of Lead

Using A Flow-Through Cell With A Reticulated Vitreous Carbon Cathode. *Journel Of Applied Electrochemistry*. **28,** 201-207.

Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., Chainet, E., 2006. Contribution To The Study Of Electrocoagulation Mechanism İn Basic Textile Effluent, Journal Of Hazardous Materials, **B131**, 73–78.

EKLER

EK A

EK A.1. Numune 2'nin Havalandırma ile sülfür oksidasyonu zamana bağlı giderim verimleri

Zaman (saat)	**Nihai SO_4^{2-} (mg/L)**	**SO_4^{2-} (mg/L)**	**Verim %**
0	3726	1909	51
1	3726	2113	57
2	3726	2205	59
3	3726	2217	60
4	3726	2253	61
6	3726	2347	63
7	3726	2378	64
24	3726	3252	87
31	3726	3403	91
48	3726	3598	97
65	3726	3659	98

EK B

EK B.1. Numune 2'nin H_2O_2 oksidasyonu sonrası pH'a bağlı Etrinjit çöktürmesinin sülfat giderim verimleri

	SO_4^{2-} (mg/L)	**Verim %**
H_2O_2 ile oksidasyon sonrası 1424 mg/L	3730	-
H_2O_2 ile oksidasyon + entrinjit çöktürmesi pH 11.00 *(alkalinite hesaba katılmış)*	2510	33
H_2O_2 ile oksidasyon + entrinjit çöktürmesi pH 11.3 *(alkalinite hesaba katılmış)*	550	86
H_2O_2 ile oksidasyon + entrinjit çöktürmesi pH 11.5 *(alkalinite hesaba katılmış)*	2550	32
H_2O_2 ile oksidasyon + entrinjit çöktürmesi pH 11.8 *(alkalinite hesaba katılmış)*	2650	30

EK B.2. Numune 2'nin alum koagülasyonu sonrası pH'a bağlı etrinjit çöktürmesinin sülfat giderim verimleri

	H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L)	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 11,00** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 11,3** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 11,5** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**H_2O_2 ile oksidasyon +Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 11,8** (alkalinite hesaba katılmış)	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 12** (alkalinite hesaba katılmış)	**H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 12,3** (alkalinite hesaba katılmış)
SO_4^{2-} (mg/L)	4350	740	690	560	740	770	1030
Verim %	-	83	84	86	83	82	76

EK B.3: Numune 2'nin H_2O_2 oksidasyonu sonrası en iyi verim alınan pH'larında 1/6 seyreltilerek etrinjit çöktürmesinin sülfat giderim verimleri

	H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L)	**(1/6 seyreltilmiş) H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 11,3** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**(1/6 seyreltilmiş) H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 11,5** *(alkalinite hesaba katılmış)*	**(1/6 seyreltilmiş) H_2O_2 ile oksidasyon + Alum koagülasyonu (1500 mg/L) + etrinjit çöktürmesi pH 12** (alkalinite hesaba katılmış)
SO_4^{2-} (mg/L)	725	208	194	164
Verim %	-	71	73	78

EK C

EKC.1. H_2O_2 oksidasyon sonrası koagülanların KOİ'i giderimine etkisi

	H_2O_2 ile oksidasyon sonrası 3084mg/L	**H_2O_2 ile oksidasyon +Alum koagülasyonu (1500 mg/L)**	**H_2O_2 ile oksidasyon + yüksek dozda Alum koagülasyonu (2000mg/L)**	**H_2O_2 ile oksidasyon +$FeCl_3$ çöktürmesi (2000 mg/L)**
KOİ (mg/L)	1181	821	471	338
Cl^- (mg/L)	-	-	-	1550
Verim %	-	30	60	71

EK C.2. Numune 2'nin hava ile oksidasyonu sonrası en iyi verim alınan pH'larında Etrinjit çöktürmesinin organik madde giderim verimleri

	Giriş TOK (mg/L)	**TOK (mg/L)**	**Verim %**
Etrinjit pH 11,3	414	227	45
Etrinjit pH 11,5	414	177	57

EK C.3. Numune 2'nin hava ile oksidasyonu sonrası en iyi verim alınan pH'larında Etrinjit çöktürmesinin renk giderim verimleri

	Giriş renk (pt-co)	**Renk (pt-co)**	**Verim %**
Etrinjit pH 11,3	295	75	75
Etrinjit pH 11,5	295	160	46

EK D

EK. D.1. II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda (kendi tuzu), 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 450 mg/L, ÇHİ: 820 ml/g)

Süre (dk.)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nμ (cm^{-1})	525nμ (cm^{-1})	620nμ (cm^{-1})		
0	7.4	12.392	1890	-	-	-	380	0.162	0.073	0.119	0	-
30	6.7	12.186	2542	69	-	-	300	0.122	0.032	0.040	12.8	-
60	6.7	12.198	2750	75	-	-	325	0.148	0.027	0.028	19.5	-
120	6.3	12.107	3324	90	-	-	385	0.180	0.037	0.025	22.0	-
180	6.1	12.004	3686	100	422	58	440	0.188	0.026	0.013	25.5	79.15

* Oksidasyon verimi. ** Giderim verimi

EK. D.2. II nolu Ham Numuneye, 2000 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 636 mg/L, ÇHİ: 90 ml/g)

Süre (dk.)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nµ (cm^{-1})	525nµ (cm^{-1})	620nµ (cm^{-1})		
0	6.9	12.271	1881	-	-	-	300	0.115	0.068	0.118	-	-
30	6.4	12.150	2399	69	-	-	295	0.110	0.051	0.055	15.4	-
60	6.2	12.154	2573	73	-	-	340	0.131	0.034	0.040	22.4	-
90	5.9	12.100	3075	88	-	-	380	0.148	0.047	0.035	18.5	-
120	5.9	12.140	3120	89	-	-	425	0.189	0.042	0.021	23.8	-
180	5.8	12.06	3503	100	455	45	465	0.195	0.039	0.016	26.8	79.82

* Oksidasyon verimi, ** Giderim verimi

EK. D.3. II nolu Ham Numuneye, 3000 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 950 mg/L, ÇHİ: 62 ml/g)

Süre (dk.)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nμ (cm^{-1})	525nμ (cm^{-1})	620nμ (cm^{-1})		
0	6.4	12.281	1858	-	-	-	240	0.091	0.029	0.041	-	-
30	6.1	12.169	2321	62	-	-	260	0.098	0.029	0.032	15.0	-
60	5.8	12.164	2891	77	-	-	270	0.118	0.012	0.017	12.8	-
90	5.8	12.160	3480	93	-	-	290	0.138	0.014	0.014	12.2	-
120	5.7	12.169	3600	96	-	-	320	0.159	0.029	0.013	14.9	-
150	5.5	12.158	3683	98	-	-	335	0.161	0.033	0.012	17.1	-
180	5.5	12.142	3700	99	-	-	345	0.175	0.036	0.014	20.4	-
210	5.3	12.100	3758	100	428	57	370	0.193	0.037	0.017	22.2	73.70

* Oksidasyon verimi, ** Giderim verimi

EK E

EK. E.1. II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda (kendi tuzu), 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 450 mg/L, ÇHİ: 820 ml/g)

Süre (dk.)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nµ (cm^{-1})	525nµ (cm^{-1})	620nµ (cm^{-1})		
0	7.4	12.392	1890	-	-	-	380	0.162	0.073	0.119	0	-
30	6.7	12.186	2542	69	-	-	300	0.122	0.032	0.040	12.8	-
60	6.7	12.198	2750	75	-	-	325	0.148	0.027	0.028	19.5	-
120	6.3	12.107	3324	90	-	-	385	0.180	0.037	0.025	22.0	-
180	6.1	12.004	3686	100	422	58	440	0.188	0.026	0.013	25.5	79.15

* Oksidasyon verimi. ** Giderim verimi

EK. E.2. II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 45 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 1326 mg/L, ÇHİ: 55 ml/g)

Süre (dk)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nμ (cm^{-1})	525nμ (cm^{-1})	620nμ (cm^{-1})		
0	12.1	12.192	1899	-	-	-	220	0.090	0.033	0.048	-	-
30	10.2	12.115	3493	92	-	-	270	0.171	0.032	0.030	14.5	-
60	9.0	12.036	3500	92	523	48	260	0.150	0.018	0.017	25.6	85.76
90	8.5	11.914	3686	97	442	56	300	0.232	0.022	0.018	32.4	103.86
120	8.1	11.713	3728	98	377	62	480	0.328	0.020	0.015	40.3	118.20
150	8.3	11.694	3741	98	314	69	1120	0.497	0.018	0.012	51.2	137.49
180	8.1	11.409	3766	99	264	74	1340	0.690	0.020	0.010	59.2	150.07
210	7.9	11.275	3799	100	250	75	1760	0.905	0.017	0.010	66.1	167.58

* Oksidasyon verimi, ** Giderim verimi

EK. E.3. II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 56.9 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 1785 mg/L, ÇHİ: 43 ml/g)

Süre (dk)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nµ (cm^-)	525nµ (cm^-)	620nµ (cm^-)		
0	15.2	12.289	1895	-	-	-	240	0.083	0.043	0.061	-	-
10	12.7	12.180	3301	89	-	-	210	0.081	0.018	0.022	8.6	-
20	11.6	12.121	3350	90	-	-	245	0.093	0.019	0.021	15.1	-
30	10.8	12.093	3431	93	-	-	275	0.113	0.020	0.021	20.0	-
60	9.5	11.895	3493	94	416	58	460	0.251	0.024	0.019	33.8	92.43
90	9.0	11.618	3505	95	323	68	1065	0.568	0.032	0.028	47.6	113.30
120	8.8	11.249	3612	98	257	74	1470	0.989	0.028	0.016	58.2	134.59
180	8.1	10.476	3701	100	144	86	1960	1.807	0.027	0.009	76.4	161.29

* Oksidasyon verimi, ** Giderim verimi

EK. E.4. II nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 1566 mg/L, ÇHİ: 103 ml/g)

Süre (dk)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nµ (cm^-)	525nµ (cm^-)	620nµ (cm^-)		
0	17.9	12.337	1866	-	-	-	220	0.075	0.030	0.040	-	-
10	14.3	12.134	3555	94	717	28	270	0.086	0.020	0.016	9,6	57,42
20	12.9	12.040	3602	95	594	41	260	0.111	0.019	0.019	16,9	72,21
30	11.3	11.925	3615	95	525	48	300	0.160	0.021	0.012	22,0	81,10
60	10.6	11.623	3746	99	380	62	480	0.424	0.025	0.011	38,4	116,57
90	9.4	11.221	3779	99	292	71	1120	0.877	0.024	0.011	50,3	135,79
120	9.1	10.690	3781	99	196	80	1340	1.362	0.016	0.009	64,8	154,34
180	8.5	10.029	3799	100	93	91	1760	2.094	0.006	0.006	89,9	191,69

* Oksidasyon verimi, ** Giderim verimi

EK F

EK. F.1. III nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 3038 mg/L, ÇHİ: 135 ml/g)

Süre (dk)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nµ (cm^-)	525nµ (cm^-)	620nµ (cm^-)		
0	11.1	12.478	2449	-	-	-	390	0.159	0.049	0.046	-	-
15	9.4	12.414	2847	41	-	-	440	0.167	0.029	0.021	29.5	-
30	8.8	12.390	3433	50	-	-	495	0.195	0.036	0.022	22.4	-
45	8.4	12.371	3628	53	-	-	640	0.228	0.044	0.023	26.7	-
60	8.0	12.350	4011	58	-	-	720	0.266	0.046	0.023	25.6	-
90	7.7	12.229	6257	91	-	-	830	0.351	0.045	0.023	15.2	-
120	7.4	12.101	6639	96	754	31	1100	0.523	0.042	0.020	17.7	213.9
150	7.0	11.913	6766	98	623	44	1600	0.790	0.045	0.020	20.3	183.4
180	7.0	11.762	6787	98	565	49	1910	1.116	0.040	0.014	24.2	196.3
210	7.0	11.575	6841	99	499	55	2100	1.452	0.037	0.013	27.9	203.8
240	6.9	11.341	6890	100	433	61	2400	1.755	0.025	0.007	27.5	182.9

* Oksidasyon verimi, ** Giderim verimi

EK. F.2. III nolu Ham Numuneye, 1400 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 90 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 8000 mg/L, ÇHİ: 64 ml/g)

Süre (dk)	V (Volt)	pH	Sülfat		KOİ		Renk				$SEC_{sülfat}$	$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	(mg/L)	(%)**	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nμ (cm^-)	525nμ (cm^-)	620nμ (cm^-)		
0	13.9	12.291	2566	-	-	-	390	0.157	0.045	0.048	-	-
15	11.2	12.080	3200	46	-	-	540	0.169	0.035	0.024	29.4	-
30	10.2	12.020	4085	59	-	-	595	0.185	0.036	0.021	22.4	-
45	9.6	11.886	4357	63	-	-	640	0.198	0.048	0.022	26.8	-
60	8.9	11.783	6107	88	-	-	820	0.206	0.049	0.020	16.8	-
90	8.3	11.551	6189	89	-	-	890	0.251	0.043	0.020	22.9	-
120	7.9	11.462	6204	90	695	37	1100	0.423	0.040	0.016	29.0	260.1
150	8.3	11.261	6237	90	681	38	1450	0.790	0.045	0.017	37.7	330.2
180	8.6	11.123	6290	91	656	40	1810	1.106	0.035	0.011	46.2	387.4
210	9.5	11.049	6318	91	650	41	1990	1.378	0.033	0.009	59.1	492.6
240	11.1	10.996	6387	92	616	44	2000	1.855	0.022	0.008	77.5	611.6

* Oksidasyon verimi, ** Giderim verimi

EK G

EK. G.1. II nolu Hava ile oksitlenmiş Numuneye, 3000 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 3500 mg/L, ÇHİ: 96 ml/g)

Süre (dk)	V (Volt)	pH	KOİ		Renk				SEC_{KOi}
			(mg/L)	(%)*	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nμ (cm^-)	525nμ (cm^-)	620nμ (cm^-)	
0	7.1	7.1	600	-	360	0.125	0.030	0.024	-
30	6.4	8.4	423	18	1710	0.740	0.275	0.141	18.5
60	6.0	8.8	390	21	1350	0.570	0.222	0.116	32.8
90	5.8	9.0	385	22	960	0.400	0.155	0.076	47.2
120	6.2	9.2	378	22	840	0.298	0.119	0.047	66.5
150	6.0	9.4	372	23	660	0.271	0.113	0.043	79.6
180	6.1	9.6	317	28	645	0.244	0.067	0.013	89.3

*Giderim verimi

EK. G.2. III nolu Hava ile oksitlenmiş Numuneye, 1900 mg/L Cl^- konsanstrasyonunda, 67.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda E.K. Uygulaması deney sonuçları (Çamur konsantrasyonu: 7500 mg/L, ÇHİ: 93 ml/g)

Süre (dk)	V (Volt)	pH	KOİ		Renk				$SEC_{KOİ}$
			(mg/L)	(%)*	Pt-Co (Renk-Birimi)	436nµ (cm^-)	525nµ (cm^-)	620nµ (cm^-)	
0	11.3	10.310	956	-	390	0.125	0.036	0.034	-
15	11.1	10.304	778	19	650	0.740	0.265	0.131	44,5
30	10.9	10.302	764	21	850	0.570	0.212	0.119	83,8
45	10.1	10.299	711	26	1075	0.670	0.185	0.106	100,6
60	9.8	10.271	672	30	1140	0.798	0.169	0.097	118,3
90	9.1	10.190	601	37	1260	0.871	0.173	0.083	141,3
120	8.8	10.043	550	42	1345	0.944	0.167	0.079	165,3
150	8.8	10.012	510	47	1500	1.054	0.106	0.043	192,7
180	8.7	9.931	483	49	1550	1.126	0.103	0.029	218,6
210	8.8	9.911	435	54	1602	1.258	0.095	0.013	239,3
240	8.9	9.808	415	57	1735	1.356	0.057	0.009	268,5

*Giderim verimi

EK H

EK H.1. Numune II'nin Elektrokoagülasyon ile Zamana Bağlı Organik Madde Konsantrasyonu

Zaman (dk)	**TOK (mg/L)**
0	162
30	98
60	75
120	48
180	46

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: MERVE ŞİMŞEKER

Doğum Yeri ve Tarihi: İSTANBAL - 25.09.1985

Adres: -

Lisans Üniversite: İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

Yayın Listesi: -