



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**METİL ORANJ AZO BOYAR MADDESİNİN
SONOELEKTROKİMYASAL ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YONCA ÖZBAYRAK

Tez Danışmanı

PROF. DR. ÖNDER AYYILDIZ

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

METİL ORANJ AZO BOYAR MADDESİNİN SONOELEKROKİMYASAL ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yonca ÖZBAYRAK

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Yonca ÖZBAYRAK tarafından Prof. Önder AYYILDIZ yönetiminde hazırlanan ve **18/08/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Metil Oranj Azo Boyar Maddesinin Sonoelektrokimyasal Arıtımı**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği **Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Önder AYYILDIZ
(Danışman)

Prof. Dr. Çetin KANTAR

Prof. Dr. Fatih KARADAĞLI

İmza

.....

.....

.....

Tez No :

Tez Savunma Tarihi : 18.08.2023

.....
Prof. Dr. Ahmet Evren ERGİNAL
Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Yonca ÖZBAYRAK

18/08/2023

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Önder AYYILDIZ'a ve bölümümdeki diğer hocalarıma sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen, hayatımın her evresinde bana destek olan sevgili babam Halil ÖZBAYRAK ve sevgili annem Nurřen ÖZBAYRAK'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Yonca ÖZBAYRAK
anakkale, Aęustos 2023

ÖZET

METİL ORANJ AZO BOYAR MADDESİNİN SONOELEKTROKİMYASAL ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yonca ÖZBAYRAK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

18/08/2023, 85

Bu tez kapsamında yüksek frekanslı ultrases (sono) ve elektrokimyasal oksidasyon proseslerinin tekli ve eş zamanlı ikili (sonoelektrokimyasal) uygulamaları ile metil oranj azo boyar maddesinin arıtımı kesikli reaktör sisteminde araştırılmıştır. Bu amaçla her bir oksidasyon yöntemi ile azo boyar maddenin arıtımında renk, KOİ ve TOK giderimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Sadece ultrases uygulaması ile metil oranj için renk giderimi ancak kısmi oranda gerçekleşmiş (< 30%), fakat kayda değer oranda bir TOK giderimi sağlanamamıştır. Ultrases arıtımı için optimum frekans ve genlik 582 kHz ve %80 olarak belirlenmiştir. Metil oranj içerikli sentetik atıksuların elektrokimyasal arıtımında demir (Fe), paslanmaz çelik (SS), karbon grafit ve rutenyum-iridyum kaplı titanyum (Ru-İr-Ti) elektrotlar test edilmiş ve en yüksek oranda renk giderimi (%99.7) Ru-İr-Ti elektrot ile elde edilmiştir. Uygulanan elektrik akım miktarı arttıkça elektrokimyasal ve sonoelektrokimyasal oksidasyon prosesleri ile metil oranj giderim verimi artmış ve her iki proses için de optimum akım değeri 1 amper olarak belirlenmiştir. Ultrases ve elektrokimyasal oksidasyon prosesleri eş zamanlı olarak birlikte kullanıldığında (sonoelektrokimyasal) metil oranj arıtımında renk giderimi için kısmi bir iyileştirme sağlanmış, ancak TOK ve KOİ gideriminde beklenen sinerjik etki gözlemlenmemiştir. Bunun en önemli nedeni yüksek frekanslı proseste oluşan zayıf fiziksel etkilerin elektrotları yeterli düzeyde aktive edememiş olmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Ultrases, Elektrokimyasal, Sonoelektrokimyasal, Metil Oranj

ABSTRACT

SONOELECTROCHEMICAL TREATMENT OF METHYL ORANGE AZO-DYE

Yonca ÖZBAYRAK

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Environmental Engineering

Advisor: Prof. Dr. Önder AYYILDIZ

18/08/2023, 85

The removal of methyl orange (MO) by ultrasound (sono), electrochemical, and sonoelectrochemical oxidation methods were examined under batch reactor conditions. In this regard, the optimum conditions were determined for color, COD and TOC removals of methyl orange solutions by single and combined used of these treatment methods. The color removal of methyl orange by ultrasound was quite limited (< 30), and its TOC removal was almost insignificant. The optimum frequency and amplitude for ultrasonic treatment was determined as 582 kHz ve %80. A number of electrodes including iron (Fe), stainless steel (SS), carbon graphite (CG) and ruthenium-iridium coated titanium (Ru-Ir-Ti) were tested for the electrochemical oxidation of methyl orange, and the maximum color removal (%99.7) was obtained by Ru-Ir-Ti electrodes. The removal of MO by electrochemical and sonoelectrochemical oxidation processes increased with increasing electrical current, and 1 ampere was determined to be the optimum current for both processes. When ultrasound and electrochemical oxidation processes are used simultaneously (sonoelectrochemical), a partial improvement was achieved for color removal in methyl orange treatment, but the expected synergistic effect was not observed in TOC and COD removals. The most important reason for this is that the weak physical effects of high-frequency process could not activate the electrodes sufficiently.

Keywords: Ultrasound, Electrochemical, Sonoelectrochemical, Methyl Orange

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi

BİRİNCİ BÖLÜM GİRİŞ

1.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı.....	2
1.2. Tekstil Boyar Maddeleri.....	3
1.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler.....	3
1.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler.....	3
1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	7
1.3. Tekstil Boyar Maddelerinin Arıtma Yöntemleri	8
1.3.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	8
1.3.2. Fiziksel Arıtma Yöntemleri.....	9
1.3.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	11
1.3.4. Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri	11
Elektrokoagülasyon.....	12
Elektroflotasyon.....	15
Elektrooksidasyon.....	18
Elektrokimyasal Reaktörler	26
1.4. Ultrases	29

1.4.1. Ultrasesin Etkileri.....	30
1.4.2. Kavitasyon.....	31
1.4.3. Sonokimya.....	33
1.4.4. Sonokimyasal Reaksiyonları Etkileyen Faktörler.....	34
1.4.5. Sonokimyasal Reaksiyon Şemaları.....	35

İKİNCİ BÖLÜM KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Önceki Çalışmalar.....	37
-----------------------------	----

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

3.1. Materyal.....	44
3.1.1. Boyar Madde Özellikleri.....	44
3.1.2. Deney Düzenegi.....	45
3.2. Yöntem.....	47
3.2.1 Renk Ölçümü.	47
3.2.2. Toplam Organik Karbon (TOK) Ölçümü.....	48
3.2.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Ölçümü.....	48
3.3. Hesaplamalar.....	49
3.3.1. Enerji Hesaplaması.....	50

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Farklı Elektrot Türlerinin Metil Oranj Giderimine Etkisi.....	51
4.2. Metil Oranj Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Elektrokimyasal Oksidasyon Prosesi İle Giderimi.....	53
4.2.1. Metil Oranjın Elektrokimyasal Arıtımına Akımın Etkisi	53
4.2.2. Metil Oranjın Elektrokimyasal Arıtımına Sürenin Etkisi.....	55
4.3. Metil Oranjın Sulu Çözeltilerde Ultrases İle Arıtımı.....	57
4.3.1. Metil Oranjın Ultrases İle Arıtımında Frekansın Etkisi.....	57
4.3.2. Ultrases İle Metil Oranjın Gideriminde Arıtma Süresinin Etkisi.....	58

4.4. Metil Oranj Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Sonoelektrooksidasyon Prosesi İle Giderimi.....	59
4.4.1. Sonoelektrokimyasal Oksidasyon İle Metil Oranjın Arıtımında Akımın Etkisi	59
4.4.2. Sonoelektrokimyasal Oksidasyon İle Metil Oranjın Arıtımında Frekansın Etkisi.....	61
4.4.3. Sonoelektrokimyasal Oksidasyon İle Metil Oranjın Arıtımında Proses Süresinin Etkisi	63

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Sonuç ve Öneriler	65
KAYNAKÇA	68
ÖZGEÇMİŞ	I

SİMGELER VE KISALTMALAR

KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
MF	Mikrofiltrasyon
UF	Ultrafiltrasyon
NF	Nanofiltrasyon
TO	Ters Osmoz
EC	Elektrokoagülasyon
EF	Elektroflotasyon
EO	Elektrooksidasyon
I	Akım
t	Reaksiyon Süresi
HRT	Hidrolik Alıkonma Süresi
BDD	Bor Katkılı Elmas
%	Yüzde
Ti	Titanyum
Ru	Rutenyum
Ir	İridyum
Hz	Hertz
°C	Derece
l	Litre
cm	Santimetre
A	Amper

TABLolar DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Deneysel çalışmada kullanılan boyarmadde ve özellikleri.....	44



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Azoboyar madde ile suda çözünebilen boyarmaddesinin Cr(III) metal iyonu ile mordonlanması ve ardından kumaş elyafı üzerinde hidrofил gruplarla bağ oluşturarak tutulması.....	6
Şekil 2	Üç boyutlu elektrodun oksidasyon mekanizması.....	28
Şekil 3	Yüksek ve düşük frekanslı dalgaların basınç-zaman grafiği.....	29
Şekil 4	Ultrases deney düzeneği.....	30
Şekil 5	Kavitasyon kabarcığı oluşumu ve çökmesi.....	32
Şekil 6	Kabarcık büyümesinin grafiksel gösterimi ve patlama.....	32
Şekil 7	Metil oranjin molekül yapısı.....	44
Şekil 8	Elektrokimyasal oksidasyon deney düzeneği.....	45
Şekil 9	Ultrases deney düzeneği.....	46
Şekil 10	Ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon.....	46
Şekil 11	Velp vortex karıştırıcı.....	47
Şekil 12	Farklı elektrot türlerinin metil oranj giderimine etkisi.....	52
Şekil 13	Farklı elektrot türlerinin TOK giderimine etkisi.....	53
Şekil 14	Metil oranjin elektrooksidasyon ile arıtımında akımın etkisi.....	54
Şekil 15	Metil oranjin elektrokimyasal arıtımında TOK giderimine akımın etkisi.....	55
Şekil 16	Elektrooksidasyon prosesinin zamana karşı renk giderim oranı.....	56
Şekil 17	Elektrooksidasyon prosesinin zamana karşı TOK giderim oranı....	56
Şekil 18	Metil oranjin ultrases ile arıtımında frekansın etkisi.....	58
Şekil 19	Ultrases uygulama süresinin metil oranj giderimine etkisi.....	59
Şekil 20	Metil oranjin sonoelektrokimyasal oksidasyon ile arıtımında akımın etkisi.....	60

Şekil 21	Sonoelektrokimyasal oksidasyon ile TOK giderimine akımın etkisi.....	61
Şekil 22	Sonoelektrokimyasal oksidasyon ile MO giderimine frekansın etkisi.....	62
Şekil 23	Metil oranj çözeltilerin sonoelektrokimyasal oksidasyon ile artımında TOK giderimine frekansın etkisi.....	62
Şekil 24	Metil oranjın sonoelektrokimyasal oksidasyon ile artımında süreninin etkisi.....	63
Şekil 25	USEO prosesinin zamana karşı metil oranj giderim oranı.....	64



BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Dünya çapında üretilen boyaların çeşitli tür ve endüstrileri (tekstil, kozmetik, kağıt, deri, eczacılık ve yemek endüstrisi) vardır (Khandegar ve Saroha, 2013). Bu endüstrilerde boyama işlemleri nedeniyle önemli miktarda su ve kimyasal madde tüketilir (Robinson vd., 2001). Kullanılan kimyasal reaktifler, inorganik bileşiklerden polimerlere ve organik ürünlere kadar kimyasal bileşimde çok çeşitlidir (Juang vd., 2008). Çıkış suyunda çok düşük konsantrasyonlarda boyaların mevcudiyeti oldukça görünür ve istenmeyen bir durumdur. Dünya genelinde yılda yaklaşık 10^9 kg ve çok fazla sayıda farklı sentetik boyar maddeler tekstil ve kağıt sanayilerinde yaygın olarak tüketilmekte ve boya üretiminde açığa çıkan atığın yaklaşık %15'i herhangi bir işlem yapılmadan alıcı ortama verilmektedir (Robinson vd., 2001). Yüksek konsantrasyonlarda boya madde içeren atıksuların alıcı ortama deşarjı günümüzde önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Boya maddeler oldukça kompleks yapıli bileşikler olduklarından nihai arıtmaları konvansiyonel arıtma sistemleri ile etkili bir şekilde yapılamamaktadır (Pagga ve Brown, 1986). Yaklaşık on iki farklı boya madde grubu vardır bunlardan bazıları asidik, bazik, dispers, azo, diazo, antrokinon bazlı ve metal kompleks boyalardır ve bunların en yaygın olanı (%60-70) tekstil endüstrisinde de kullanılan azo boyalardır (Moraes vd., 2000).

Bu azo boyalar oldukça toksik, kanserojendir ve çevresel risk oluşturmaktadır. Yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı, güçlü renk, büyük miktarda askıda katı madde, değişken pH ve tuz içeriği, tekstil atık sularını kötü bir kirletici olarak göstermektedir. Boya madde içerikli atıksularda ilk akla gelen kirletici parametre renktir. Boya madde konsantrasyonu çok düşük olduğu durumlarda (10–20 mg/L) bile atıksuda renk görünmektedir (Chung ve Stevens, 1993). Boya madde içeren atıksular doğrudan su ve toprak gibi alıcı ortamlara deşarj edildiğinde ciddi çevresel problemler ortaya çıkmaktadır. Boya atıksularının ekosistem ve özellikle mikroorganizmalar üzerinde toksik etkileri olabilir ve çevrede uzun süre bozulma süresi endişe nedenidir. Boya madde içerikli atıksularda renk giderimini sağlamak için farklı fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Her bir arıtma yönteminin kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Azo boya maddeler karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik arıtmaya karşı dirençlidirler. Adsorpsiyon (Thinakaran vd., 2008), pıhtılaşma (Bali ve Karagözoğlu, 2007), ozonlama

(Muthukumar ve Selvakumar, 2006), fenton reaktifi (Fernandes vd., 2018), foto-fenton oksidasyonu (Tarkwa vd., 2019), UV/NaOCl (Zeng vd., 2009), elektrokimyasal oksidasyon (Droguett vd., 2020; Soloman vd., 2009), ultrasonik kavitasyon (Tezcanli-Guyer ve Ince, 2003), UV/H₂O₂ (Damle ve Shukla, 2010; Navarro vd., 2019), vb. ileri oksidasyon metotları ile azo boyar madde içerikli atıksuların renk, KOİ ve TOK giderimleri kapsamlı olarak araştırılmıştır. Adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve pıhtılaşma-flokülasyon ve benzeri fiziksel arıtma prosesleri ile genelde yüksek oranda renk giderimi sağlanmakta, ancak bu tip arıtma sistemlerinde oluşan çamurun bertaraf edilmesi için kullanılan ilave prosesler maliyeti artırmaktadır. Bu bağlamda, azo boya içeren atıksuların arıtımında daha düşük maliyetli ve çevre dostu alternatif proseslerin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ileri arıtma teknolojileri ile azo boyar madde içerikli atıksuların arıtımında yüksek oranda renk giderimi yanında kayda değer oranda KOİ ve TOK giderimleri sağlandığı da saptanmıştır. Mevcuda alternatif olarak bu tez kapsamında yüksek frekanslı ultrases ve elektrokimyasal oksidasyon proseslerinin birleşimden oluşan sonoelektrokimyasal oksidasyon prosesi ile azo boyar maddeler grubunda yer alan metil oranjin giderimi üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

1.1. Tekstil Endüstrisinin Tanımı

Son zamanlarda yapılan çalışmalarla teknolojinin daha ileri boyutlara gelmesi sağlanmıştır. Bununla birlikte çeşitli endüstri dallarında da çalışmalar hız kazanmıştır. Tekstil endüstrisi de bu sanayi dallarının başında gelmektedir. Tekstil endüstrisi yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalıdır. Tekstil günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir parçasıdır. Evimizde, işimizde, üstümüzde kısacası hayatın her yerinde kullandığımız bu tekstil malzemelerinin endüstrideki prosesleri çevresel konuları içermektedir. Tekstil endüstrisinin bu proseslere sahip olması sebebiyle çıkış suları da oldukça yüksek konsantrasyonlarda askıda katı madde, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM) ve azo boyaları içermektedir (Xu vd., 2004). Yüksek miktarda organik ve inorganik maddeleri içermeleri nedeniyle tekstil atıksularında çözünmüş oksijen miktarı ciddi anlamda azalmaktadır ve bu da atıksuyun arıtımını zorlaştırmaktadır. Boya maddesi içeren atık sular deşarj edildiğinde ışığın suya girişini engeller ve bu nedenle

fotosentez işlemi gerçekleştirilemez. Boyar maddeler canlılarda birikim yaparak toksik ve kanserojen etkilere neden olmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Dolayısıyla yüksek miktarlarda renk içeren tekstil endüstrisi atıksularının arıtılarak alıcı ortama deşarj edilmesi ekosistemin korunması açısından önem arz etmektedir (Kocaer ve Alkan, 2002). Tekstil endüstrisi çıkış sularının kirliliğine, karakteristiğine bakılarak en uygun arıtma işlemleri seçilip arıtılarak deşarj işlemi tamamlanmalıdır (Namal, 2017).

1.2. Tekstil Boyar Maddeleri

Tekstil boyar madde 3 farklı gruba göre sınıflandırılabilir. Bunlar; çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılan boyar maddelerdir.

1.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler suda çözünen ve suda çözünemeyen boyar maddeler olarak iki farklı gruba ayrılır. Suda çözünen boyarmaddelerin yapısında tuz oluşturabilecek en az 1 grup bulunmaktadır. Boyarmadde sentezi esnasında kullanılmakta olan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü gruba sahip değilse, bahsi geçen grubu boyarmadde molekülüne ekleyerek çözünürlüğü sağlanabilmektedir. Fakat başlangıç maddeleri iyonik grup içermesi tercih sebebi olan bir yöntemdir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuzun karakterine göre anyonik suda çözünen, katyonik suda çözünen ve Zwitter iyon karakterli şekilde farklı başlıklar altında incelenmektedir (Başer ve İnanıcı, 1990). Suda çözünemeyen boyar maddeler ise geçici çözünürlüğü olan, substratta çözünen, elyaf içinde oluşturulan, organik çözücülerde çözünen, polikondensasyon ve pigment boyarmaddeler şeklinde 6 farklı grupta sınıflandırılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyar maddeler dispers, direkt, reaktif, bazik, küpe, asidik, kükürt ve mordan boyarmaddeler olarak 8 farklı ana başlık altında gruplandırılır.

Dispers Boyalar: Dispers boyaların çoğu azo yapılarına dayalıdır ancak menekşe ve mavi renkler genellikle antrakinon türevlerinden elde edilir (Shamey, 2009). Bu boyalar genellikle suda çözünmezler veya suda çok az çözünürler. Karakter olarak iyonik değildirler ve sulu bir dispersiyondan hidrofobik liflere uygulanırlar. Ağırlıklı olarak polyester üzerinde kullanılırlar bunun yanında naylon, selüloz asetat ve akrilik elyaflarda da uygulama bulmuşlardır. Ancak bu substratlar üzerindeki boyaların bazı ıslak haslık özellikleri zayıftır (Hassan vd., 2009). Dispers azo boyalar, toplam dispers boyaların %50'sinden fazlasını oluşturan dispers boyalar arasında en büyük kategoridir (Qiu vd., 2020). Bu boyalar, inatçı doğası ve biyolojik olarak parçalanmaması nedeniyle kalıcı boya sınıfında yer alırlar (Benkhaya vd., 2020).

Direkt Boyalar: İlk direkt boyar madde, 1884'te keşfedilen Kongo kırmızısıydı. Aynı yazara göre, direkt ve sabit boyaların selüloz lifleri için güçlü bir afiniteye sahip olduğu onaylanmıştır (Li vd., 2019). Esas olarak kağıt ürünlerini renklendirmek amaçlı kullanılırlar. Bu tip boyar maddeler yıkama esnasında katı bir görünüme sahiptir (Jalandoni-Buan vd., 2010). Direkt boyaların kromoforik grubu, azo, stiben, oksazin ve ftalosiyanın ile bazı tiyazol ve bakır kompleks azo boyaları içerir. Anyonik azo boyalar, direkt boyaların büyük bir kısmını oluşturur (Benkhaya vd., 2020).

Reaktif Boyalar: Reaktif boyalar, yüksek yaş haslıkları, parlaklıkları ve renk çeşitliliği nedeniyle popüler hale gelmiştir (Zhang vd., 2006). Literatürde bulunan bazı çalışmalar reaktif gruplarının liflere bağlanma yetenekleri, stabilite ve işleme koşulları vb. nedeniyle reaktif boyaların yaygın olarak kullanıldığını göstermiştir (Hassan vd., 2009; Soleimani ve Taylor, 2006). Reaktif boyalar, ikinci en büyük boya sınıflarıdır (Ghiyasiyan-Arani vd., 2016; Rauf ve Hisaindee, 2013). Bahsi geçen bu boyalar, tekstil liflerindeki proteinlerin amin veya sülfhidril gruplarıyla kovalent bağ oluşturabilmektedir (Benkhaya vd., 2016). Reaktif boyalar, selülozik liflerin yanı sıra küçük bir yüzde ipek ve yün liflerinin boyanması için kullanılır (Gürses vd., 2016). Bu boyalar, geniş bir yelpazede iyi ışık haslığı, pamukta mükemmel yıkama haslığı, daha iyi boyama işleme koşulları ve parlak renkler sunmaktadır (Zhang vd., 2016). Bazı reaktif boyalar bakır, krom ve nikel ile bağlanır. Bu boyaların bozunması, alıcı ortamda besin zincirine kadar gidebilen toksik ağır metaller üretirler (Hassan vd., 2009).

Bazik Boyalar: Perkin's Leylak, bazik boya sınıfına ait ilk sentetik boyadır. Sentetik boyaların en eski temel sınıfının diğer bazı örnekleri Macenta ve Malakit Yeşilidir. Bu boyalar organik bazlardan elde edilir ve suda iyonlaşarak renkli katyonlar oluşturur bu nedenle bazik boyalar veya alkali boyalar olarak bilinirler. Alkali boyalar tuzların formunda genellikle klorürler gibi ancak çoğu zaman oksalatlar ve hatta çinko klorür içeren çift tuzlar şeklinde pazarlanmaktadır. Yoğunluk ve parlaklık bu boyaların öne çıkan özellikleridir. Başka hiçbir boya sınıfı, bazı temel boyalarla elde edilen tonlarla eşleşmemektedir (Sharma vd., 2021).

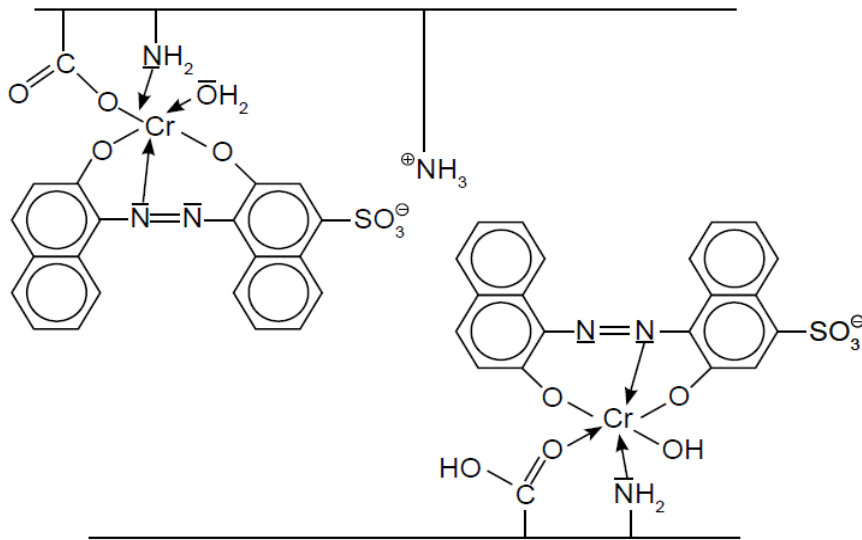
Küpe Boyalar: Küpe boyar maddeler suda çözünmezler ancak indirgeme olduğu takdirde suda çözünür hale gelebilmektedir. İndirgeme işlemi sırasında rengi kaybolabilir ya da değişebilmektedir. Literatürdeki bazı çalışmalar küpe boyasının daha iyi renk haslığı, karakter olarak mükemmel ışık ve ıslak haslık özellikleri ile bulunduğunu göstermektedir (Hassan ve Carr, 2018). Esas olarak sıcak suda çözünürler ve bazıları az miktarda Na_2CO_3 varlığında da çözünebilmektedirler. (Hihara vd., 2002). İndigo, küpe boyalarının jenerik ailesine aittir. Gerçek Renk İndeksi numaraları C.I. Vat Mavisi 1'dir. En önemli doğal küpe boyası, indigo bitkisi indigofera'nın çeşitli türlerinde glikoziti, indikanı olarak bulunan indigo veya indigotindir (Hihara vd., 2002).

Asit Boyalar: Asit koşullar altında uygulandıkları için asit boyalar olarak adlandırılan bu boyaların uygulanması oldukça kolay, geniş bir renk yelpazesine sahip ve boya seçimine bağlı olarak iyi renk haslığı özelliklerine sahip olabilmektedir. Boyalar, tesviye ve haslık özelliklerine göre tesviye, öğütme ve süper öğütme boyaları olmak üzere üç kategoriye ayrılır. Bu boyalar, özellikle sülfonik asit boyaları için parlak renkleri ve yüksek çözünürlükleri nedeniyle tekstil, ilaç, baskı, deri, boya, kağıt ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Wu vd., 2020). Asit boyaların kullanımlarının toplam boya tüketiminin %30-40 civarını oluşturduğunu ve yaygın olarak naylon, pamuk, yün üzerine uygulandığını bildirmişlerdir. Genellikle asidik pH'ta uygulanmaktadırlar (Miladinova vd., 2016).

Kükürt Boyalar: İlk kükürt boyası 1873 yılında Croissant ve Bretonnière tarafından hazırlanmıştır (Holme, 2006). 1966'da kükürt boyaları, toplam ABD boya üretiminin %9.1'ini ve selülozik elyaflarda kullanılmak üzere yapılan boyaların %15.8'ini temsil etmekteydi (Ferreira vd., 2004). O zamanlar dünya üretiminin yılda 110.000-120.000 ton

olduğu tahmin edilmekteydi (Nguyen ve Juang, 2013). Kükürt boyaları bir tür küpe boyasıdır. Yapılan bir çalışmada kükürt boyalarının organik bileşiklerin kükürtlenmesiyle elde edilen yüksek molekül ağırlıklı boyalar olduklarını göstermiştir. Selülozu boyamak için yaygın olarak kullanılan bu boyalar, sodyum sülfür kullanılarak indirgenerek sodyum türevi lökoya dönüştürmektedir. Bunlar, küpe boyalarında olduğu gibi asli bir löko bileşiğinden elyafa uygulanmaktadır. Benzen, naftalen, difenil, difenilamin, azobenzen vb. gibi aromatik bileşikler nitro, nitroso, amino, süstitüe amino veya hidroksi genellikle kükürt boyasının sentezi için başlangıç malzemeleridir (Tahir vd., 2016).

Mordan Boyalar: Boyarmadde ile metal iyonunun birleşimiyle oluşan maddelere mordan boyarmaddesi denir. Kumaşın üzerine boyar madde uyguladıktan sonra metal iyonu ilave edilmesi işlemine mordonlama denmektedir. En çok kullanılan metal iyonu Cr(III)'tür. Bununla birlikte Fe(III), Co(II) ve Cu(II) da sıkça kullanılan metal iyonları arasındadır. Şekil 1'de görülmekte olan azoboyar madde ile suda çözünebilen boyarmaddesinin Cr(III) metal iyonu ile mordonlanması ve ardından kumaş elyafı üzerinde hidrofil gruplarla bağ oluşturarak tutulması gösterilmektedir (Tahir vd., 2016).



Şekil 1. Azoboyar madde ile suda çözünebilen boyarmaddesinin Cr(III) metal iyonu ile mordonlanması ve ardından kumaş elyafı üzerinde hidrofil gruplarla bağ oluşturarak tutulması.

1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler azo, antrakinin, indigo, azometin, trifenil, poliolefin, nitro, ftalosiyenin, mordan ve pigment boyarmaddeler olarak 10 farklı grup altında sınıflandırılmıştır. Her bir grup boyar maddenin özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Azo Boyalar: Azo boyalar en çok kullanılan boyalardır. Tekstil endüstrisinin boyama işleminde kullanılan ana bileşenleridir (Sarkar vd., 2020). Tekstil üretimi ile ilgili tüm boyarmaddelerin %60-70'ini oluşturdıkları bildirilmiştir (Brüschweiler ve Merlot, 2017). Bu boyalar, iki simetrik ve/veya asimetrik özdeş veya azo olmayan alkil veya aril radikalini birleştiren fonksiyonel grup (-N = N-) ile karakterize edilir. Dünyanın yıllık sentetik boya üretiminin %70'ini içeren en büyük aileyi oluştururlar (Berradi vd., 2019). Azo renkleri, naftoller vb. olarak adlandırılan iki renksiz veya hafif renkli bileşiğin reaksiyonu ile in situ tekstillerin içinde oluşmaktadır. Heterosiklik halkalar içeren azo boyalar, parlak ve koyu gölgeye yol açmaktadır (Shinde ve Sekar, 2019). Azo boyaların dezavantajı, mavi-mor renk aralığında donuk tonlar vermesidir (Demirçalı vd., 2019).

Azo boyaların %60 ila %70'i toksik ve kanserojendir. Kimyasal yapıları nedeniyle biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençlidirler (Berradi vd., 2019). Mevcut tekstil boyaları veritabanında bilinen kimyasal yapıya sahip 896 azo boyasından 426 azo boyası (%48), REACH Ek XVII'de Avrupa Birliği'nde düzenlenmiş 22 aromatik aminlerden bir veya daha fazlasını üretebilmektedirler (Brüschweiler vd., 2014). Benzidin ve 3,3'-dimetilbenzidin gibi kanserojen aromatik aminleri salmaktadır ve Direct Black 38 (DB38) benzidine biyotransformasyonu nedeniyle insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılan bir azo boyadır (Chen vd., 2017). Azo boyaların biyolojik bozunması, tehlikeli ve kanserojen olabilen amin yan ürünleri üretebilmektedir (Semião vd., 2020). Ek olarak, heterosiklik bir sisteme dayalı azo boyalar, renk mukavemeti, mükemmel ışık haslığı, daha parlak tonları vb. nedeniyle boya endüstrisinin önemli bir parçası haline gelmiştir (Riaz vd., 2019). Bu boyaların biyolojik arıtma prosesleri, ana boya molekülünden daha toksik olan inatçı aromatik aminler üretme eğilimindedir. Azo amino boyaları, bir zwitteriyonik rezonans sistemi içeren organik bileşiklerin örnekleridir (Benkhaya vd., 2020).

Sentetik azo boyalar řu anda gıda boyası için doğal olanlardan daha sık kullanılmaktadır ve uygulama alanları çok geniştir (doğrusal olmayan optikler, boyaya duyarlı güneş pilleri, optik veri depolama, metalokromik göstergeler ve mürekkep püskürtmeli yazıcılar vb.) (Mortazavi-Derazkola vd., 2017). Sentetik boyaların en önemli kategorilerinden biridirler, basit bir diazotizasyon ve birleştirme yönteminden kolayca sentezlenirler (Benkhaya vd., 2020).

Azo Metin Boyar Maddeler: Azometin boyarmaddeleri diğer boyarmaddelere nazaran daha az kullanılmaktadır. Yapısında azometin C=N- kromofor grubu bulunduran maddelerdir (Benkhaya vd., 2020).

Poliiolefin Boyarmaddeleri: Poliiolefin yapısında bir sırada çok sayıda ikili bağ bulundurmaktadır. Bu yapıya “konjuge dien” sistemi de denilebilir. Konjuge dien yapısı ikili bağ ve tekli bağların birbirini ardışık sırayla takip etmesidir. Doğada birçok örneği bulunmakla birlikte birçok meyveye de rengini vermektedir. Örneğin havuca rengini veren madde karotenler, domatese rengini veren ise likofen olarak bilinir. Bunlar yapısında konjuge dien sistem adını verdiğimiz bir sırada çok sayıda ikili bağ bulunduran moleküllerdir. (Benkhaya vd., 2020).

1.3. Tekstil Boyar Maddelerin Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrilerinde boyar madde arıtımı için 4 farklı başlık bulunmaktadır. Bunları biyolojik, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler olarak sınıflandırmak mümkündür.

1.3.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisi çıkış suları için biyolojik arıtma sıkça uygulanmaktadır (Nabi vd., 2007). Biyolojik arıtmanın birçok avantajı bulunmaktadır. İşletme maliyetleri düşüktür, mineralizasyon sonucu oluşmuş olan ürün toksik değildir ve çamur oluşumu oldukça azdır (Forgacs vd., 2004). Biyolojik proses genel olarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve askıda katı madde (AKM) gideriminde kullanılmaktadır ve bu parametreler için etkilidir. Ancak renk giderimini çok iyi sağlayamamaktadır (Nabi vd., 2007). Biyolojik arıtım prosesleri

aerobik ve anaerobik yöntemler olarak iki ayrı başlık altında incelenmektedir. Aerobik biyolojik arıtma yöntemi, endüstriyel atıksuların arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Aerobik biyolojik arıtma sistemi genellikle dengeleme, havalandırma-çöktürme (aktif çamur) ve dezenfeksiyon proseslerini içermektedir. Azo-boyar maddelerin çoğu toksik olduğu için mikroorganizmaların ölümüne neden olur dolayısıyla bu tür boyar maddeleri içeren atıksuların aktif çamur sisteminde arıtılması zordur. Ancak boyar maddenin mikroorganizma üzerine adsorpsiyonu sonucunda kısmen de olsa bir renk giderimi söz konusu olabilmektedir. Diğer taraftan havalandırma sistemi ile oksidasyon sonucunda atıksuyun renk yoğunluğu artabilir ve bilinmeyen çok fazla sayıda toksik oksidasyon bileşikleri oluşabilir (Pang ve Abdullah, 2013).

Anaerobik yöntem endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan etkili bir yöntemdir. Anaerobik arıtma sayesinde kromofor adı verilen boyar maddenin rengini veren gruplar parçanabilmektedir. Aerobik ve anaerobik arıtmanın birlikte kullanılması daha yüksek renk ve KOİ giderimi sağlamaktadır (Pang ve Abdullah, 2013).

1.3.2. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Membran filtrasyon, adsorpsiyon ve iyon değiştirme atıksuların arıtımında en sık kullanılan fiziksel arıtma yöntemleridir. Fiziksel arıtma yöntemlerinden biri olan membran filtrasyon, tekstil endüstrisi çıkış sularında bulunan boyarmaddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi çıkış sularını arıtmaya yönelik filtrasyon teknolojileri arasında mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO) bulunmaktadır. Bu filtrasyon türleri arasında mikrofiltrasyon, yapı modülleri için daha büyük gözenek boyutu nedeniyle ekonomik olarak en uygun alternatiftir. Bu nedenle mikrofiltrasyon, tekstil endüstrisi için yeniden kullanılabilirlik kriterlerini karşılamak için nanofiltrasyon veya ters osmoz arıtmalarından önce bir ön arıtma yöntemi olarak kullanılabilir. Filtrasyon yöntemi, her türlü boyanın uzaklaştırılması için hızlı ve etkili bir işlemdir (Gupta, 2009). Bununla birlikte dezavantajlarından bazıları, daha küçük atık su akış hızının pratik olarak sınırlandırılmasını, membran sisteminin yüksek maliyetini, atık su akışını membrandan geçirmek için yüksek çalışma basıncını ve çözünmüş katı içeriğini azaltamamayı içermektedir. Ayrıca membran gözeneklerinin sık sık tıkanması nedeniyle membranın ömrü nispeten kısadır. Bu nedenle bu yöntem, organik boyaların

çıkarılmasındaki etkinliğini sürdürmek için aparatların sık sık temizlenmesini ve değiştirilmesini gerektirmektedir. Bu dezavantajlar, tekstil atık su arıtımı için sürdürülebilir bir ayırma sistemi olma potansiyelini sınırlamaktadır (Pang ve Abdullah, 2013).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında test edilmiş bir diğer önemli fiziksel arıtma yöntemi ise adsorpsiyondur. Adsorpsiyon ile yapılan arıtma işlemlerinde yüksek verimli ve düşük maliyetli olması sebebiyle aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır (Ngah vd., 2010). Ancak tıkanma, sık kolon rejenerasyon ihtiyacı vb. nedenlerden ötürü kirlilik yükü fazla olan atıksuların arıtımında kullanımı uygulanabilir değildir (Pang ve Abdullah, 2013). Son yıllarda, düşük maliyetli adsorban malzemelerin kullanımı oldukça artmıştır. Malezya'da birçok araştırmacı, boya atık sularını arıtmak için düşük maliyetli atık malzemelerin kullanımını araştırmıştır (Mahmoud vd., 2012). Örneğin Ahmad vd. (2009), bambu atıklarını adsorban olarak kullanmış ve 450-650 Pt/Co renk ve 200-260 mg/L KOİ içeren tekstil atık suyunda 10 saatlik adsorpsiyon sonrasında sırasıyla % 91.8 ve %75.2 giderim verimlerine ulaşmışlardır (Ahmad vd., 2009).

Fiziksel arıtma yöntemlerinden olan iyon değiştirme yöntemi, tekstil endüstrisi çıkış sularında bulunan boyarmadde arıtımı için kullanılan arıtma türlerinden biridir. İyon değiştirme yöntemi yalnızca anyon ve katyonların atık sudan uzaklaştırılması için kullanılabilir. Diğer boya türlerinde arıtımı güç olması, dezavantajlarından biridir. Bahsi geçen arıtma yöntemi ile hem katyonik (bazik boyalar) hem de anyonik (asit, direkt ve reaktif boyalar) tipi etkin bir şekilde giderilebilir (Liu vd., 2007; Wu vd., 2008). Ancak iyonik olmayan boyaların (dispers boyalar) uzaklaştırılması çok zordur. İyon reçinesinin değişim kapasitesi doygunluğa ulaştığında, tekrar kullanılmadan önce yeniden oluşturulmalıdır. Ayrıca kullanılmış iyon değişim reçinesini yeniden oluşturmak için maliyetli organik çözücü kullanımı zorunludur (Robinson vd., 2001). Rejenerasyon işleminin kısa sürede yapılması, adsorbent ve adsorbantın kolaylıkla geri kazanılması iyon değiştirme yönteminin en önemli avantajları arasında yer almaktadır (Pang ve Abdullah, 2013).

1.3.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal arıtma yöntemleri, koagülasyon-flokülasyon, oksidasyon ve ozonlama olarak 3 farklı başlık altında toplanabilir. Boyar maddelerinin kimyasal maddeler ile parçalanması kolay prosesler olduğu için en yaygın kullanılan arıtma türlerindedir. Koagülasyon ve flokülasyon prosesleri, kısa süreli bir bekletme süresi için verimli ve kolay işlenebilmeleri nedeniyle tekstil endüstrisi atıksularında yaygın olarak kullanılan en verimli yöntemler arasında yer almaktadır. Atık su arıtma uygulamasında sıklıkla kullanılan pıhtılaştırıcılar alüm ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), kireç ($Ca(OH)_2$) ve demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$) veya demir klorür ($FeCl_3 \cdot 7H_2O$)'dür. Arıtma sonunda oluşan çamur, çökeltme, yüzdürme ve filtrasyon işlemleri ile sudan uzaklaştırılır. Ancak çözünürlüğü yüksek olan boyar maddelerin bu yöntem ile sudan uzaklaştırılması oldukça zordur (Verma vd., 2012).

Kimyasal arıtma yöntemleri arasında renk giderimi için en yaygın olarak kullanılan metot oksidasyondur. Kimyasal oksidasyon, biyolojik olarak parçalanması zor organik maddelerin ayrıştırılmasını sağlar (Pang ve Abdullah, 2013). Aktif klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit bu kapsamda sıklıkla kullanılan oksidantlardır (Legrini vd., 1993).

Son yıllarda tekstil atıksularının arıtımında ozonlama, fenton, foto-oksidasyon, ultrases ve elektrokimyasal arıtma prosesleri sıklıkla test edilmektedir. Bu kapsamda yapılmış çalışmalarda özellikle elektrokimyasal arıtma yöntemleri ile boyar maddelerin arıtımında oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ultrases arıtma yöntemi ise gerek fiziksel gerekse kimyasal özellikleri nedeniyle diğer oksidasyon proseslerine entegre edilerek arıtma veriminin iyileştirilmesine oldukça olumlu katkılar sağlamaktadır. Bu bağlamda, elektrokimyasal ve ultrasonik arıtma prosesleri ile ilgili detaylı açıklamalar aşağıda sunulmuştur.

1.3.4. Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri

Elektrokimyasal arıtma elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon proseslerini içermektedir. Aşağıda hem prosesler hem de prosesleri etkileyen parametreler ile ilgili daha detaylı bilgi sunulmuştur.

Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon prosesinde anot-katot elektrotlarından geçirilen elektronlar sonucunda pıhtılaştırıcı özelliği taşıyan Fe^{2+} ve Al^{3+} gibi katyonik bileşikler oluşturulur. Anotta metal iyonları üretimi gerçekleşir ve katottan hidrojen gazı salınır. Hidrojen gazı ayrıca topaklanmış parçacıkları sudan çıkarmaya da yardımcı olur. Bu işlem aynı zamanda elektroflokülasyon olarak da bilinmektedir. Elektrokoagülasyon işlemlerinde genellikle alüminyum veya demir elektrotları kullanılmaktadır (Hakizimana vd., 2017). Alüminyum ve demir elektrotları için anotta meydana gelen kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:

Alüminyum elektrot (anot):



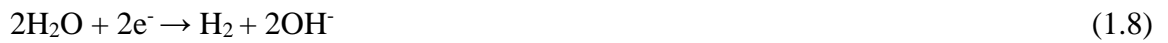
Demir elektrot (anot):



Oksijen üretimi:



Katot reaksiyon:



Elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon sonucunda oluşan Al^{3+} veya Fe^{2+} iyonları, partiküllerin topaklaşması için oldukça etkili pıhtılaştırıcılardır. Hidrolize alüminyum iyonları, F^- gibi kirleticileri kimyasal olarak adsorbe edebilen geniş Al-O-Al-OH ağları oluşturabilir. Alüminyum genellikle su arıtımı için, demir ise atıksu arıtımı için kullanılmaktadır (Guohua, 2004).

Elektrokoagülasyon su ve atıksuların arıtılmasında oldukça etkili bir metottur. Örneğin içme suyu (Vik vd., 1984), tekstil atıksu (Lin ve Peng, 1996), katranlı kum ve yağlı şeyl atıksu (Renk, 1988), atık su (Demmin vd., 1988), kimyasal lifli atık su (Lin ve Lin 1998), ve yağ-su emülsiyonu (Öğütveren ve Koparal, 2008) gibi suların arıtımında kullanılmaktadır. Ayrıca atıksulardan kil süspansiyonlarını (Szykarczuk vd., 1994), bentonit (Abuzaid vd., 1998) ve boya maddelerini (Öğütveren vd., 1992) uzaklaştırmak için de kullanılmıştır. Bu süreç hızlı bir kirletici giderme oranı, ekipmanın kompakt boyutu, çalıştırma kolaylığı, düşük sermaye ve işletme maliyetleri ile karakterize edilir (Chen vd., 2000).

Elektrokoagülasyonu Etkileyen Faktörler

Akım yoğunluğu, iletkenlik, pH, elektrotlar arası mesafe, elektrot malzemesi, karıştırma hızı vb. pek çok parametre elektrokoagülasyon verimini etkilemektedir. Bu parameterelerin elektrokoagülasyona etkileri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Akım Yoğunluğu: Sembölü italik büyük *I* harfi ile gösterilir. Doğrudan elektrotlar üzerinden geçen akımı ifade ettiği için elektrokimyasal arıtma işlemlerinde oldukça önem arz eden bir parametredir. Elektrokoagülasyon sistemine sağlanan akım ile elektrotlardan salınan Al^{3+} veya Fe^{2+} iyonlarının miktarı arasında pozitif bir ilişki söz konusudur. Elektrik akım miktarı arttıkça elektrotların korozyon hızı da artmaktadır. Dolayısıyla daha fazla miktarlarda alüminyum ve demir iyonları oluşmaktadır. Ancak optimum değer üzerinde suya elektrik akımı verilmesi durumunda hem koagülasyon verimi azalmakta hem de aşırı elektrik enerjisi tüketimi söz konusu olmaktadır. Diğer bir ifade ile elektrik akımının yüksek tutulduğu durumlarda ikincil reaksiyonlar meydana gelebilir ve aşırı doz, kolloidlerin yükünü tersine çevirebilir ve onları yeniden dağıtarak pıhtılaştırıcı veriminin ve elektrot ömrünün azalmasına neden olabilir (Hakizimana vd., 2017). Akım yoğunluk aralığının değerleri, su/atık sudan uzaklaştırılacak kirleticilerin özelliklerine ve miktarına göre büyük ölçüde değişebilmektedir. Eğer elektrot yüzeyi düzenli bir şekilde temizlenmeyecekse akım yoğunluğunun 20–25 A/m² olması önerilmektedir. Akım yoğunluğu seçimi, yüksek akım verimi sağlanmak isteniyorsa pH, sıcaklık ve debi gibi diğer çalışma parametreleri ile yapılmalıdır (Kovatcheva ve Parlapanski, 1999).

pH: Çözeltinin pH'ı, elektrokoagülasyonda önemli bir parametredir. Maksimum kirletici giderim oranı, belirli bir kirletici için optimum çözelti pH'ında elde edilir. Bir kirleticinin çökmesi belirli bir pH'ta başlar. Kirletici giderim oranı çözeltinin pH'ını optimum pH'tan daha düşük veya daha yüksek şekilde ayarlanarak azalmaktadır. Bir çalışmada elektrokoagülasyon kullanılarak sentetik solüsyondan iki değerlikli kromun uzaklaştırılması incelenmiş ve solüsyonun pH değerinin Cr (VI) uzaklaştırma verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Verma vd., 2013). Sentetik çözeltinin farklı pH'larında deneyler yapılmış ve pH 4'te maksimum krom uzaklaştırma verimi elde edilmiştir. Ayrıca sentetik çözeltide EC sürecinde hidroksit iyonlarının (OH^-) üretimi nedeniyle elektroliz süresinde artış meydana geldiği rapor edilmiştir (Khandegar ve Saroha, 2013).

İletkenlik: Arıtma verimini etkileyen diğer önemli fizikokimyasal parametre iletkenliktir. Akım yoğunluğu verimliliği, büyük ölçüde su ve atık suyun iletkenliğine ve iyonik gücüne bağlıdır. Su ve atıksuyun omik direncinin azalması nedeniyle artan elektrolitik iletkenlik, akım yoğunluğu verimini de artırmaktadır. İletkenlik ayrıca belirli bir uzaklaştırma verimine ulaşmak için gereken işlem süresini de azaltır (Chou, 2010). İletkenlikteki artış ile birlikte enerji tüketimi de azalmaktadır. Suyun veya atıksuyun iletkenliğini artırmak için genellikle sofratuz olarak da bilinen NaCl kullanılır. Elektrotların yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturabilecek sert suda kalsiyum karbonatın çökmesini önlemek için diğer anyonların olumsuz etkilerinin azaltılmasında klorür anyonları da rol oynamaktadır (Guohua, 2004). Çok yüksek akım yoğunluğu için klorür anyonları, organik bileşikler (Kobyva vd., 2003) ve demir iyonlarını (Gendel ve Lahav, 2010) oksitleyebilen veya su ve atıksu dezenfeksiyonuna katkıda bulunabilen hipoklorit anyonları gibi aktif klor formlarına oksitlenebilmektedir. Atıksu arıtımında EC'nin normal çalışmasını sağlamak için mevcut anyonların %20'sinin Cl^- olması önerilir (Hakizimana vd., 2017).

Elektrotlar Arası Mesafe: Elektrokimyasal koagülasyon verimini etkileyen bir başka önemli parametre ise elektrotlar arası mesafedir. Elektrotlar arasındaki mesafe arttıkça elektrotlar üzerinden geçen akım şiddeti azalır. Elektrotlar arasındaki açıklık daraldıkça, elektroliz sonucu üretilen fazla sayıdaki gaz kabarcıkları türbülanslı hidrodinamiğe neden olur böylece yüksek kütle transferine ve pıhtılaştırıcı türleri ile kirleticiler arasında kuvvetli bir reaksiyon oluşturur. Ayrıca elektrotlar arası boşluk, anottan katoda geçiş süresini artırır ve böylece kesikli reaktör düzeneğinde arzu edilen EC verimi sağlamak için daha uzun süreli arıtma

işlemleri gerekir. Bir elektrokimyasal arıtma ünitesinde ihtiyaç duyulan elektrot sayısı ve ünitenin hacmi elektrotlar arasındaki açıklığın optimum değeri ile belirlenir (Villafañe vd., 2009).

Elektrot Malzemesi: Elektrokoagülasyon veriminin iyileştirilmesinde elektrot malzemesi seçimi de oldukça önem arz etmektedir. Daha önce de bahsedildiği üzere elektrokoagülasyonda kullanılan malzemeler genellikle alüminyum veya demirdir. Elektrotlar, Al veya Fe plakalardan veya Fe veya Al öğütme, kesme vb. artıklardan yapılmaktadır. Atık malzemeler kullanıldığında, elektrot malzemeleri için desteklerin ek malzemelerden yapılması gerekir. Artıklar arasında çamur birikintisi olmadığından emin olunmalıdır. Elektrot plakalarının veya artıkların yüzeyinin düzenli olarak durulanması da gereklidir. Belirli bir miktarda kirleticiyi gidermek için belirli bir miktarda metal iyonu gerektiğinden genellikle ucuz olduğu için atıksu arıtımında demir tercih edilir. Su arıtımı için ise alüminyum kullanılır. Alüminyum plakalar, Al^{3+} 'ın yüksek pıhtılaşma verimliliği nedeniyle tek başına veya demir plakalarla birlikte atıksu arıtımında da kullanılmaktadır. Suda önemli miktarda Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonu bulunduğu katot malzemesinin paslanmaz çelik olması önerilmektedir (Shen vd., 2003).

Karıştırma Hızı: Karıştırma homojen koşulların oluşmasını sağlar ve çözeltide konsantrasyon her noktada aynı olur. Ayrıca, hücre içerisinde iyon veya moleküllerin hızı artar. Optimum karıştırma hızına kadar karıştırma hızı ile kirletici giderimi arasında pozitif bir ilişki söz konusudur. Üretilen iyonların hareketliliğinde bir artış meydana gelir ve flokleşme daha çabuk gerçekleşir. Bunun sonucu olarak da sabit bir elektroliz zamanı için arıtma veriminde kayda değer bir iyileştirme olur. Fakat, optimum değer üzerinde yapılan bir karıştırma hızında, yüksek karıştırma hızı nedeniyle topaklar birbirleriyle çarpışarak bozulur ve kirletici uzaklaştırma veriminde ciddi bir azalma olur (Khandegar ve Saroha, 2013).

Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, su elektrolizinden üretilen küçük hidrojen ve oksijen gazları kabarcıkları ile kirleticileri bir su kütesinin yüzeyine yüzdüren basit bir işlemdir. Bu

nedenle, katot ve anottaki elektrokimyasal reaksiyonlar sırasıyla hidrojen oluşumu ve oksijen oluşumu reaksiyonlarıdır (Guohua, 2004).

Elektroflotasyonu Etkileyen Faktörler

Bir elektroflotasyon sisteminin performansı, kirletici giderme verimliliği ve güç ve/veya kimyasal tüketimleri ile yansıtılır. Kirletici giderme verimliliği büyük ölçüde oluşan kabarcıkların boyutuna bağlıdır. Güç tüketimi için hücre tasarımı, elektrot malzemeleri, akım yoğunluğu, su iletkenliği vb. gibi çalışma koşulları ile ilgilidir. Katı parçacıklar yüklüyse kabarcıklar için zıt zeta potansiyeli önerilir (Fukui ve Yuu, 1985). Elektroflotasyonu etkileyen parametreler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

pH: Elektroflotasyon prosesinde oluşan kabarcıkların boyutları elektrot malzemesinin yanı sıra suyun pH'ına da bağlıdır. Hidrojen kabarcıkları nötr pH'da en küçüktür. Oksijen kabarcıklarının boyutları pH ile artar. Bununla birlikte katot malzemelerinin hidrojen kabarcıklarının boyutunu etkilediğine de dikkat edilmelidir (Fukui ve Yuu, 1985).

Akım Yoğunluğu (I): Uygulanan elektrik akımının elektrotların aktif yüzey alanına oranı olarak tanımlanan akım yoğunluğu, elektroflotasyon prosesinde en önemli proses değişkeni olarak kabul edilir. Faraday'ın elektroliz yasasına göre, denklem (1.9)'da elektrotlarda salınan gazın (H₂ ve O₂) veya metal iyonlarının (örneğin Al ve Fe iyonları) kütlesi, m (g), sisteme uygulanan elektrik akımı *I* (A) ile orantılıdır.

$$m = (I \cdot t \cdot MM) / (Z \cdot F) \quad (1.9)$$

Bu denklemde *t*, reaksiyon süresi (s), *MM*, salınan elementin molar kütlesi (g/mol), *Z*, transfer edilen elektron sayısı ve *F*, Faraday sabitidir (96486 C/mol).

Denklem (1.9)'da, elektrik akımı ve akım yoğunluğunun artmasının, salınan kabarcık yoğunluğunun ve/veya metal iyon pıhtılaştırıcılarının artmasıyla sonuçlandığı görülebilir. Bu gerçek birçok çalışmada ortaya konmuştur (Meas vd., 2010; Mota vd., 2015). Ancak akım yoğunluğu üretilen kabarcık boyutunu ve dolayısıyla elektroflotasyon sisteminin arıtma verimini de etkilemektedir. Bazı makalelerde (Landolt vd., 1970) artan akım

yoğunluğu ile elektroflotasyon kabarcık boyutunun arttığını bildirilirken, bazılarında ise akım yoğunluğunun artışıyla birlikte kabarcık boyutunun azaldığı da görülmüştür (Khosla vd., 1991). Ayrıca bazı deneysel çalışmalarda uygulanan akım yoğunluğunun kabarcık boyutu üzerinde nötr etkisi gözlemlenmiştir (Burns vd., 1997). Uygulanan akım yoğunluğu arıtma sisteminin enerji tüketimini de etkiler. Bununla birlikte ana proses değişkeni olan elektrik akımı da arıtma sisteminin işletme aşamasında kolaylıkla ayarlanabilen bir parametredir (Mohtashami ve Shang, 2019).

Alıkonma Süresi: Atıksu arıtımında, hidrolik alıkonma süresi, HRT (Denklem (1.10)), önemli bir rol oynar:

$$HRT = V/Q \quad (1.10)$$

Burada HRT, hidrolik alıkonma süresini (h), $V(m^3)$ reaktörün hacmini, Q ise reaktöre giren suyun debisini ifade etmektedir.

Elektroflotasyon işleminde, kabarcık oluşumu, kabarcık-parçacık çarpışmaları ve ekleri, agrega oluşumu, agregaların yükselmesi ve kayması zamana bağlı adımlardır. Bu nedenle yeterli alıkonma süresine sahip olmak önemlidir (Perfil'eva vd., 2016; Poon, 1997). Elektroflotasyon reaktöründe alıkonma süresi, arıtma tesisinin büyüklüğü (sermaye maliyeti) ve elektrik tüketimi (işletme maliyeti) ile doğrudan ilişkilidir; bu nedenle reaktörlerin tasarımı, arıtma prosesi için yeterli alıkonma süresi sağlanırken, projelerin ekonomisi de göz önünde bulundurulacak şekilde yapılmalıdır (Mohtashami ve Shang, 2019).

Kirlenici Başlangıç Konsantrasyonu: Atıksudaki başlangıç konsantrasyonunun artması elektroflotasyon giderim verimliliğini düşürmektedir (Aoudj vd., 2015; Merzouk vd., 2010).

İletkenlik: Atıksuyun elektriksel iletkenliği, elektroflotasyon prosesini etkileyen diğer bir parametredir. İletkenlik atıksuyun iyonik gücü ile ilgilidir ve elektroflotasyon prosesinin enerji tüketimi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Denklem (1.11)'de spesifik enerji tüketimi, uygulanan elektrik potansiyelinin, akımın ve zamanın, arıtılmış atıksuyun birim hacmine bölünmesiyle tanımlanır.

$$E=(U*I*t)/V \quad (1.11)$$

Yukarıda verilen formülde E spesifik enerji tüketimini ($W.h/m^3$), U elektrik potansiyelini (V), I uygulanan elektrik akımını (A), t reaktör alıkonma süresini (h), $V(m^3)$ reaktörün hacmini ifade etmektedir. Atıksuyun elektrik iletkenliğinin artışıyla aynı elektrik potansiyelin altında elektrik akımı azalır yani atıksuyun daha yüksek elektrik iletkenliği, daha az enerji tüketimi ve işletme maliyetini sağlar. Literatürdeki bazı araştırmalar da bunu doğrulamıştır (Belkacem vd., 2008). Bazı araştırmacılar atıksuya tuz eklemişler ve bu sayede elektrik iletkenliği artmış ve böylelikle daha az enerji tüketimi sağlanmıştır (Kobyva vd., 2006).

Elektrooksidasyon (EO)

Elektrokimyasal oksidasyon ile su ve atıksu arıtımına yönelik çalışmalar sanayileşme devrinden önce başlatılmıştır (Kuhn, 1971). Bu teknolojinin kapsamlı araştırmaları 1970'lerin sonlarından itibaren başlamıştır. Son yirmi yılda, araştırma çalışmaları farklı elektrotlar üzerinde çeşitli kirleticilerin oksitlenmesindeki verimlilik, elektrot malzemelerinin elektrokatalitik aktivitesinin ve elektrokimyasal stabilitesinin iyileştirilmesi, proses performansını etkileyen faktörlerin araştırılması ve kirletici bozunmasının mekanizmaların ve kinetiğinin araştırılmasına odaklanmıştır (Guohua, 2004). Elektrooksidasyon arıtım metodunun temel amacı Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb. gibi çözünmeyen elektrotları kullanılarak çıkan gazlarla (O_2 , H_2) birlikte istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlem biyolojik olarak parçalanması zor olan maddelerin parçalanabilir organik bileşiklere veya H_2O ve CO_2 gibi son ürünlere dönüştürmektedir. EO prosesini başlıca etkileyen faktörler anot malzemesi, pH, sıcaklık, difüzyon hızı, reaktör tasarımı ve elektrot malzemesi gibi parametrelerdir (Cabeza vd., 2007). Elektrooksidasyon prosesinde çözünmeyen elektrotlar kullanılır ve anotta kirletici madde yükseltgenmektedir. EO prosesinde önemli elektrot anottur bu yüzden katalitik etkisi önem taşımaktadır. Periyodik tabloda katalitik reaksiyonlarda kullanılmakta olan katı oksitler vardır. Bu yüzden metal atomlarının elektronik yapısı, metallerin katalitik aktivitesine ve elementlerin periyodik tablodaki konumlarına bağlıdır. EO prosesinin ana faktörü anot olduğu için materyal tercihi özenle yapılmalıdır. Bunun için pek çok farklı türde anot malzemesi bulunmaktadır. Bunlar arasında Ti/PbO_2 , Ti/SnO_2 , Ti/IrO_2 , nikel, grafit, karbon keçe, alüminyum, demir gibi birçok

malzeme bulunmaktadır. Bununla birlikte son zamanlarda sıkça kullanılan BDD (bor katkılı elmas) elektrotu da bulunmaktadır (Polcaro vd., 1999). Elektrotlar katalitik özelliklerine göre 2 ayrı başlıkta incelenmektedir. Biri yüksek O₂ oluşum aşırı potansiyeline sahip pasif elektrotlar, diğeri ise düşük O₂ oluşum aşırı potansiyeline sahip aktif elektrotlardır (Paździor vd., 2018). EO prosesinde atıksudaki kirleticiler doğrudan veya dolaylı olarak oksidasyon sağlamaktadır. Elektrooksidasyon doğrudan ve dolaylı olmak üzere 2 ayrı prosesten oluşmaktadır.

Doğrudan Elektrooksidasyon Prosesi: Kirleticilerin elektrooksidasyonu, fiziksel olarak adsorbe edilen “aktif oksijen” (adsorbe edilen hidroksil radikalleri, •OH) veya kimyasal olarak adsorbe edilen “aktif oksijen” (oksit kafesindeki oksijen, MO_{x+1}) üreterek doğrudan anotlar üzerinde meydana gelebilir (Guohua, 2004). Bu işleme genellikle anodik oksidasyon veya doğrudan oksidasyon denir. Fiziksel olarak adsorbe edilen "aktif oksijen", organik bileşiklerin (R) tam yanmasına neden olur ve kimyasal olarak adsorbe edilen "aktif oksijen" (MO_{x+1}) seçici oksidasyon ürünlerinin oluşumuna katılır:



Genel olarak •OH, kirletici oksidasyonu için MO_{x+1} ‘deki O’den daha etkilidir. Oksijen oluşumu, reaksiyon (1.7), anotta da gerçekleşebileceğinden reaksiyonların (1.12) ve (1.13) yüksek akım verimliliği ile ilerlemesi için O₂ oluşumu için yüksek aşırı potansiyeller gereklidir. Aksi takdirde sağlanan akımın çoğu, suyu bölmek için boşa harcanacaktır. Anodik oksidasyonun atıksuya çok miktarda kimyasal eklemesi veya katotlara O₂ beslemesi gerekmez, ikincil kirlilik üretme eğilimi yoktur ve daha az ekipman gerekir. Bu özelliklerinden dolayı anot oksidasyon prosesi diğer elektrokimyasal proseslere göre daha fazla ilgi çekmektedir. Anodik oksidasyon prosesinin önemli kısmı anot malzemesidir. İncelenen anot malzemeleri arasında camsı karbon (Gattrell ve Kirk, 1990), Ti/RuO₂, Ti/Pt–Ir (Naumczyk vd., 1996), fiber karbon (Szpyrkowicz vd., 1994), MnO₂ (Rajalo ve Petrovskaya, 1996), Pt-karbon siyahı (Boudenne vd., 1996), gözenekli karbon keçesi (Polcaro ve Palmas, 1997), paslanmaz çelik (Abuzaid vd., 1999) ve ağsı camsı karbon (Hofseth ve Chapman, 1999) bulunmaktadır. Ancak hiçbiri yeterli aktiviteye ve aynı

zamanda stabiliteye sahip değildir. Kapsamlı olarak incelenen anotlar grafit, Pt, PbO₂, IrO₂, TiO₂, SnO₂ ve elmas filmidir (Guohua, 2004).

Dolaylı Elektrooksidasyon Prosesi: Kirleticilerin elektrooksidasyonu farklı yollarla gerçekleştirilebilir. Anotta üretilen klor ve bileşenleri kirleticilerin elimine edilmesinde oldukça önem arz etmektedir. Anodik teknik ile klorür konsantrasyonu yüksek olan çözeltilerde pek çok organik ve inorganik kirletici madde yüksek verimlerde oksidasyon ürünlerine ayrıştırılabilir (Abuzaid vd., 1998). Klor içerikli organik kirleticilerin oksitlenmesi sonucu oluşan ara ve yan ürünler bu metodun yaygın bir şekilde kullanımını sınırlamaktadır (Guohua, 2004). Diğer taraftan giriş atıksuyunda bulunan klorür miktarı yeterli değilse arıtma verimini artırmak amacıyla yüksek miktarlarda tuz ilavesi gerekebilir (Szpyrkowicz vd., 1994).

Kirleticiler ayrıca elektrokimyasal olarak üretilen hidrojen peroksit (Brillas vd., 1998) tarafından da bozunabilir. Bu sistemde, katot oksijen beslemeli gözenekli karbonpolitetrefloretilenden (PTFE) yapılmıştır ve anot ya Pb/PbO₂, Ti/Pt/PbO₂ ya da Pt'dir. Fe²⁺ tuzları atıksuya eklenebilir veya bir elektro-Fenton reaksiyonu yapmak için çözünen demir anottan yardım alınabilir (Brillas vd., 1997). UV ışınması kullanıldığında anilin bozunmasının yaklaşık %95 olduğu bulunmuştur. Çözeltiye basitçe oksijen serpmek, elektrik açırken anilin giderilmesine de yardımcı olabilmektedir (Brillas vd., 1996). Elektrikle üretilen ozon da atıksu arıtımı için kullanılmaktadır (Stucki vd., 1987). Farmer vd. (1992), karışık ve tehlikeli atıkların arıtılmasında başka bir tür elektrooksidasyon olan aracılı elektrooksidasyonu önermiştir (Farmer vd., 1992). Bu işlemde, genellikle araçlar olarak adlandırılan metal iyonları, bir anot üzerinde kararlı düşük değerlik durumundan reaktif, yüksek değerlik durumuna oksitlenir, bu da sırayla organik kirleticilere doğrudan saldırır ve organik kirleticilerin yok edilmesini destekleyen hidroksil serbest radikalleri üretebilir. Akabinde arabulucular anotta yeniden üretilir ve kapalı bir döngü oluşturur. Tipik araçlar arasında Ag²⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Ce⁴⁺ ve Ni²⁺ (Farmer vd., 1992) bulunur. Aracılı elektrooksidasyonun genellikle yüksek asidik ortamda çalışması gerekmektedir. Ek olarak eklenen ağır metallere kaynaklanan ikincil kirlilik de vardır. Bu dezavantajlar uygulamasını sınırlamaktadır (Guohua, 2004).

Elektrooksidasyonda (EO) Kullanılan Elektrotlar

EO teknolojisinde elektrot en önemli bileşendir ve elektrotun malzemesi ve performansı oksidasyon işleminin maliyetini ve verimliliğini doğrudan belirler. EO sürecinde oksidasyon reaksiyonu esas olarak anotta meydana gelir ve anodun katalitik aktivitesi ve kararlılığı, oksidasyon kapasitesini ve çalışma ömrünü belirleyen temel faktörlerdir. Bu nedenle çoğu araştırmacı, uygun malzemelerin seçimi, uygun yapıların tasarımı ve hazırlama sürecinin iyileştirilmesi yoluyla yüksek performanslı, düşük maliyetli ve pratik uygulamalara uygunluğu olan anot malzemelerinin hazırlanmasına odaklanmıştır. EO anotları üzerine yapılan araştırmalar ilk olarak grafit ve saf metal elektrotlara odaklanmıştır. Daha sonra boyutsal olarak kararlı anot (DSA), bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar ve substokiyometrik titanyum oksit elektrot tanıtılmış ve birçok yeni çalışmada araştırılmıştır (Guohua, 2004).

Grafit Ve Saf Metal Elektrotlar: EO ile atıksu arıtımı üzerine araştırmaların ilk aşamasında, esas olarak grafit elektrotlar ve saf metal elektrotlar kullanılmıştır (Ken ve Sinha, 2021). Hem grafit hem de saf metal malzemeler mükemmel elektriksel özellikler, düşük maliyet ve elektrotların kolay hazırlanması gibi avantajlara sahiptir bu nedenle atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, Kong vd. (2011) suni tekstil atıksuyunda metil oranji (MO) elektrokimyasal olarak bozundurmak için oksidasyon anot olarak pul pul dökülmüş grafiti (EG) kullanmıştır. 13 mA/cm^2 akım yoğunluğu, pH 2.0 ve $0,1 \text{ mol/dm}^{-3}$ elektrolit konsantrasyonu ve 20 dakika boyunca elektroliz çalışma koşulları altında, atık sudaki pigment giderme oranı %98 olduğu görülmüştür (Kong vd., 2011). EO teknolojisinde kullanılan metal elektrotlar Al, Fe, Ti ve platin grubu metalleri içerir. Al ve Fe anot olarak kullanıldığında yalnızca oksidasyon yoluyla organik kirleticileri parçalamakla kalmaz aynı zamanda atıksuda bulunan koloidal safsızlıkları pıhtılaşma, çöktürme veya havada yüzdürme yoluyla ayırmak için elektrik flokülasyonuna dayanarak elektrolit çözeltisinde koloidal parçacıklar oluşturabilirler. Örneğin, Kumari ve Kumar (2021), anot olarak alüminyum ile nehir suyundaki asetaminofen ve doğal organik maddenin arıtılmasını incelemişler ve en iyi arıtma koşullarını 60 dakikalık reaksiyon süresi, 2 cm elektrotlar arası mesafe ve 9 V'luk voltaj olarak belirlemişlerdir. Anot olarak alüminyum ve demirin etkileri karşılaştırılmış, alüminyum anodun demir anoda göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. İşlem sonrası X-ışını kırınım analizine dayanarak, bozunma sürecinin ana mekanizmasının,

asetaminofen ve alüminyum hidroksit arasındaki hidrojen bağlarının oluşumuna dayandığını saptamışlardır (Kumari ve Kumar, 2021).

Metal Oksit Elektrotlar: Metal oksit elektrotlar iyi bir stabiliteye ve yüksek katalitik aktiviteye sahip olup genellikle anot malzemeleri olarak kullanılmakta ve boyutsal olarak kararlı anot (DSA) olarak bilinmektedirler. DSA'nın endüstriyel uygulaması 30 yılı aşkın bir geçmişe sahiptir. Esas olarak çevre kirliliği kontrolünde (Turro vd., 2011), yakıt hücrelerinde ve kimyasal hammadde hazırlamada (Wanngård ve Wildlock, 2017) kullanılmaktadır. Özellikle klor-alkali endüstrisinde üretimde kullanılan elektrotların %90'ı DSA elektrotlarıdır. İlk başlarda kullanılan DSA, yalnızca PbO₂, SnO₂, IrO₂ ve RuO₂ gibi metal oksitlerden oluşmaktaydı. Grafit elektrotlar ve saf metal elektrotlarla karşılaştırıldığında bu oksit elektrotların iletkenliği ve korozyon direnci iyileştirilmiştir ancak mekanik mukavemetleri ve erozyon direnci zayıftır. Daha yüksek uygulama değeri elde etmek için, araştırmacılar DSA'yı optimize etmeye devam etmişlerdir, bir substrat ve bir metal oksit filminden oluşan yeni nesil bir DSA geliştirmişlerdir. Seramikler, Pt, Ti ve Fe gibi çeşitli malzemeler alt tabaka olarak kullanılmak üzere araştırılmıştır. Bunların arasında titanyum esaslı olan en yaygın kullanıma sahiptir. Titanyum doğrudan anot olarak kullanıldığında elektrot üzerinde kendiliğinden koruyucu bir oksit filmi oluşturarak yüzey direncinin çok yüksek olmasına neden olur. Bununla birlikte çok sayıda çalışma, titanyum matrisinin bazı metaller ve düşük dirençli iletken oksitler ile bir temas ara yüzü oluşturabildiğini bulmuştur. Ti-bazlı substratlar, iyi stabiliteleri ve iletkenlikleri nedeniyle araştırma ve uygulamalar için popüler metal substratlar haline gelmiş ve çeşitli Ti bazlı DSA'lar geliştirilmiştir (Krstić ve Pešovski, 2019). Ken ve Sinha (2021), kok fırını atık suyunun bozunması için oksidasyon anot olarak Ti/RuO₂ kullanmışlardır. Katot olarak ise kararlı, sıcaklığa dirençli ve dayanıklı grafit kullanmışlar ve optimal elektroliz parametrelerini belirlemişlerdir. Deneysel sonuçlar, 8.0 başlangıç pH'ı, 1.6 g/L elektrolit (NaCl) konsantrasyonu ve 24 mA/cm² akım yoğunluğu koşulları altında, organik kirleticilerin %90'ının 180 dakika içinde elimine edildiğini göstermektedir. Morfolojik çalışma (FESEM-EDX), birden fazla işlem döngüsünden sonra anot yüzeyinde önemli bir fiziksel değişiklik olmadığını ve elektrotun iyi bir stabiliteye sahip olduğunu kanıtlamıştır (Ken ve Sinha, 2021). DSA elektrotlarının derinlemesine çalışmaları, metal ve metal olmayan elementlerin dopinginin DSA'nın performansını daha da iyileştirebileceğini bulmuştur. Bunun nedeni, elementlerin dopinginin elektrot kaplamasında kristal düzlem basamakları ve dislokasyonlar gibi yüzey kusurları oluşturacak olmasıdır.

Elektrottaki bu kusurlar, elektron transfer kanallarının sayısını artırabilir, elektrotun iletkenliğini ve katalitik aktivitesini iyileştirebilir, elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyon sürecini hızlandırabilir ve akım verimliliğini iyileştirebilmektedir. Aynı zamanda modifiye elektrotta gerçekleştirilen oksijen oluşumu ve klor gelişimi için aşırı potansiyel artacaktır (Krstić ve Pešovski, 2019). Elemanların dopingi, elektrot yüzeyinde elektron transferini engelleyen bir polimer film oluşumunu da önleyebilir ve elektrotun uzun süreli çalışma altında yüksek katalitik oksidasyon aktivitesini sürdürmesini sağlayabilmektedir (Zuo vd., 2020). Ti bazlı kaplama elektrotunun uygulanmasında, substratın termal genleşme katsayıları ile metal oksit kaplama arasındaki farktan dolayı elektrokimyasal bozunma sırasında ısınma nedeniyle ara yüzde bir uyumsuzluk ortaya çıkacaktır. Bu sorunu çözmek amacıyla elektrotun stabilitesini ve çalışma ömrünü iyileştirmek için bir ara kaplama eklenmiştir. Duan vd. (2017), GNS-PbO₂ ve Ti/PbO₂ elektrotlarının elektrokimyasal performansını ve stabilitesini belirlemek için hedef olarak 2-klorofenol kullanmışlardır. Geleneksel PbO₂ elektrotları ile karşılaştırıldığında GNS-PbO₂ yalnızca daha büyük bir elektrokimyasal aktif yüzey alanı ve daha güçlü ·OH üretme yeteneği göstermekle kalmaz, bunun yanı sıra yaklaşık iki kat daha uzun hizmet ömrüne sahip ve daha yüksek elektrokimyasal bozunma oranı sabiti gösterir. Birçok çalıştırmadan sonra, GNS-PbO₂ elektrotunun aktivitesinde önemli bir azalma gözlenmemiştir, bu da elektrotun elektrokimyasal oksidasyon işlemi sırasında mükemmel stabiliteye ve yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir (Duan vd., 2017).

Başka bir çalışmada, Li vd. (2013), florür katkılı kalay oksit (FTO) ara katmanının elektrot yapısı ve ömrü üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Ti/FTO/SnO₂-Sb elektrotlarını hazırlamak için emprenye yöntemini kullanmışlardır. Sonuçlar FTO ara katmanının eklenmesiyle elektrot yüzeyinin daha pürüzsüz hale geldiğini, kristalit boyutunun azaldığını ve elektrot yüzeyindeki “çatlak” olgusunu etkin bir şekilde iyileştirdiğini göstermektedir. Anodik oksidasyon işlemi sırasında, FTO ara katmanı titanyum dioksit yalıtım katmanının oluşumunu büyük ölçüde geciktirir ve elektrot ömrünü iyileştirebilmektedir (Li vd., 2013).

Ayrıca nano malzemelerin iyi dağılım özellikleri, yüksek spesifik yüzey alanı, mükemmel fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri koruyan nano yapıların uç etkisi göz önüne alındığında nano teknolojinin elektrot üretimi alanında uygulanması araştırmacıların

ilgisini çekmiştir. Örneğin, Zhang vd. (2016), atık sudaki perflorlu bileşiklerin (PFC) elektrokimyasal oksidasyonu için nano-ZnO partiküllerini bir Ti levha üzerine yükleyerek nano Ti/ZnO elektrotlarını başarıyla hazırlamışlardır. 50 mA cm^{-2} 'lik bir akım yoğunluğu ve 0.5 cm'lik elektrot plakası mesafesi koşulları altında, 40 dakikalık reaksiyondan sonra PFC'lerin bozunma verimliliği %65.84'e ulaşmıştır (Zhang vd., 2016). Bu değer sıradan anotlardan çok daha yüksektir bu da nano-ZnO'nun elektrokimyasal süreçte önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu konuyla alakalı başka çalışmalarda mevcuttur (Man vd., 2021). Bu sonuçlar, nano malzeme kullanmanın elektrotların performansını iyileştirmek için etkili bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.

DSA elektrot, atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonu alanında her zaman aktif olmuştur. Düşük üretim maliyeti ve daha iyi elektrokimyasal performans, birçok araştırmacı tarafından tercih edilmesini sağlamıştır. Yapılan çalışmalar DSA elektrotunun mükemmel elektrik performansına sahip bir elektrot malzemesi olduğunu göstermektedir (Qiao ve Xiong, 2021).

Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrotlar: Elmas, iyi bilinen bir karbon allotropudur ve mükemmel termal iletkenlik, iyi ısı dağılımı, son derece yüksek sertlik ve kararlı kimyasal özellikler göstermektedir. Avantajlı özellikleri onu popüler ve yaygın olarak kullanılan bir malzeme yapmaktadır. 1990'ların sonlarında, araştırmacılar elmasa bor eklemiş ve diğer özelliklerini değiştirmeden mükemmel elektriksel iletkenliğe sahip yeni bir malzeme elde etmişlerdir. Bu, yeni bor katkılı elmas (BDD) elektrotunun üretilmesini sağlamıştır. Başarılı modifikasyonlar, BDD'nin aşağıdaki birçok mükemmel özelliğe sahip olmasını sağlamaktadır (Cornejo vd., 2020).

- (i) BDD elektrotları, uzun hizmet ömrü ve yüksek stabilite sağlayan yüksek mekanik mukavemete, korozyon direncine ve kararlı kimyasal özelliklere sahiptir.
- (ii) Elektrotta oksidasyon işlemi sırasında oksijen gelişimi yan reaksiyonunu azaltan, çok sayıda güçlü oksitleyici serbest radikal üretebilen ve daha güçlü bir oksidasyon kabiliyetine sahip olan yüksek bir oksijen çıkışı aşırı potansiyeline ve geniş bir potansiyel penceresine sahiptirler.
- (iii) Düşük bir arka plan akımına ve düşük enerji tüketimine sahiptirler.

- (iv) Elektrot yüzeyi inerttir ve düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir bu da elektrotta elektrot kontaminasyonunu etkili bir şekilde önleyebilen kendi kendini temizleme kabiliyeti verir.

Ukundimana vd. (2018), BDD elektrotunun ve dört DSA elektrotunun (Ti/PtO₂-IrO₂, Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-IrO₂ ve Ti/IrO₂-Ta₂O₅) bir çöp sızıntı suyu arıtma tesisinin ultrafiltrasyon (UF) çıkışı üzerine çalışmalar yapmışlardır. BDD anodunun test koşulları altında performansının diğer DSA anotlarından daha üstün, TOK ve KOİ giderim oranlarının sırasıyla %64.9-86.8 ve %68.2-92 olduğunu bulmuşlardır (Ukundimana vd., 2018). Başka bir çalışmada Zazou vd. (2019), 1,2 diklorobenzen için Pt, DSA (Ti/PtO₂-IrO₂) ve BDD elektrotlarının oksidasyon verimini ve mineralizasyon kabiliyetini karşılaştırmıştır. Anot olarak aynı boyutta üç elektrot (4 x 6 x 0,2 cm) ve katot olarak karbon keçe elektrotlar kullanılmıştır. Aynı çalışma koşulları altında reaksiyon, 180 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, DSA'nın mineralizasyon verimliliğinin zayıf ve sadece %35 olduğunu, ancak Pt ve BDD elektrotlarının TOC kaldırma oranlarının sırasıyla %80 ve %90 olduğunu göstermektedir. Bu, Pt'nin yüksek iletkenliği ve BDD'nin yüksek oksijen evrim potansiyeli ile açıklanabilir. Özellikle BDD elektrotu, güçlü oksidasyon kabiliyeti ve düşük enerji tüketimi özelliklerine sahiptir ve oksidasyon anot olarak potansiyelini ikna edici bir şekilde göstermektedir (Zazou vd., 2019).

Nanomalzemelerin ve nanoyapıların mükemmel özelliklerinden dolayı, çeşitli nanoyapılara sahip BDD elektrotlarının hazırlanması son yıllarda bir araştırma noktası haline gelmiştir. Örneğin Shi vd. (2020), nano-koni dizi yapısına sahip bir BDD elektrotu hazırlamak için kimyasal buhar biriktirme yoluyla titanyum plaka üzerine BDD filmi kazımıştır. İşlenmemiş elektrotla karşılaştırıldığında, nanoyapılı elektrotun yüzey alanı %31 artmıştır. Fenolün BDD/Ti elektrot dizisi ile elektrokimyasal oksidasyonu, 240 dakika boyunca 100 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Mükemmel elektrokimyasal performans gösteren, işlenmemiş elektrottan %24.3 daha yüksek olan %63.30'luk bir KOİ giderme verimliliği elde edilmiştir (Shi vd., 2020). Mei vd. (2019), aktif bir antrakinon boyasını (RB-19) oksitlemek ve parçalamak için kullanılan, ayarlanabilir gözenek boyutu ve ara bağlantı kanalına sahip bir 3D makro gözenekli BDD elektrotu hazırlanmıştır. 3D gözenekli yapı, BDD/Ti elektrotunun elektron transfer direncini azaltır, böylece elektrot 90 dakikada elde edilen %100 renk giderme ve %84.46 mineralizasyon oranı ile RB-19

arıtımında mükemmel elektrokatalitik oksidasyon performansı sergilemektedir (Mei vd.,2019).

Alt Stokiyometrik Titanyum Oksit Elektrotlar: Magn'eli fazı alt stokiyometrik titanyum oksit (genel formül $Ti_n O_{2n-1}$) ilk olarak 1959'da Magn'eli tarafından üretilmiştir (Regonini vd., 2011). Alt stokiyometrik titanyum oksit elektrot ise Magn'eli fazı alt stokiyometrik titanyum oksitten oluşan yeni bir seramik elektrot türüdür. $Ti_n O_{2n-1}$ malzemeleri arasında Ti_2O_7 ve Ti_5O_9 en iyi performansı gösterir ve bu nedenle substoikiometrik titanyum oksit elektrotunda daha yüksek bir orana sahiptir. Ti_4O_7 ana bileşenine sahip alt stokiyometrik titanyum oksit elektrot da 1990'larda Ebonex ticari markası olarak tescil edilmiştir. Magn'eli fazı Ti_4O_7 elektrotunun geniş bir potansiyel penceresi, yüksek oksijen evrimi aşırı potansiyeli, güçlü korozyon direnci ve 1500 S/cm'ye kadar iletkenliği vardır. Birçok avantajı ve uzun hizmet ömrü, yakıt hücrelerine, kurşun-asit pillere ve diğer alanlara hızlı bir şekilde uygulanmasına yol açmıştır. Son yıllarda araştırmacılar, bu elektrotun atık su arıtımı için uygulama beklentilerini araştırmak için sürekli olarak modifiye ve optimize etmişlerdir (Qiao ve Xiong, 2021).

Elektrokimyasal Reaktörler

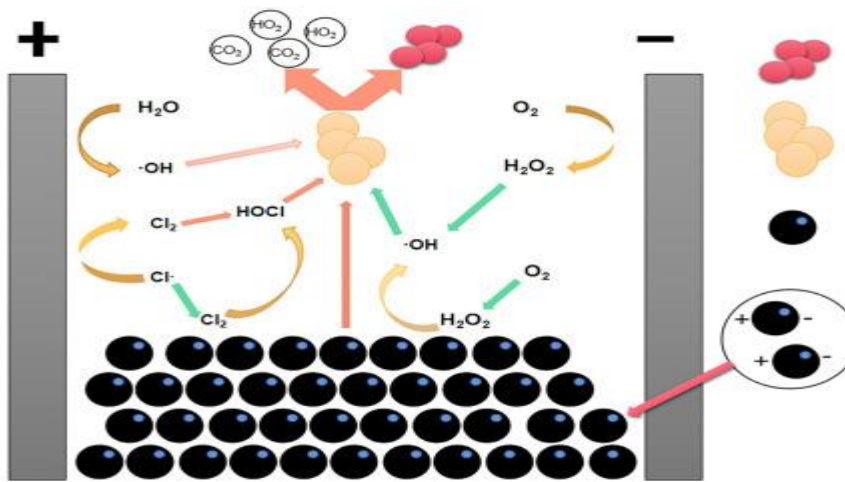
EO teknolojisi araştırmaları uzun süredir elektrot malzemelerinin ve yapılarının optimizasyonuna odaklanmıştır. Bununla birlikte elektrokimyasal sistemde, yüksek verimli ve makul elektrokimyasal reaktörlerin tasarımı ve üretimi, elektrokimyasal oksidasyonun verimliliğini artırmak, elektrokimyasal arıtmanın maliyetini azaltmak ve elektrokimyasal cihazların pratik durumunun fizibilitesini geliştirmek için de etkili bir stratejidir (Qiao ve Xiong, 2021).

İki Boyutlu Elektrokimyasal Reaktör: Geleneksel iki boyutlu elektrokimyasal reaktörlerin tasarımında ve üretiminde ana düşünce, kütle transfer koşullarını iyileştirerek elektrokimyasal arıtmanın verimliliğini daha da artırmaktır. İlgili araştırma çalışmasında, Basha vd. (2010), çok sayıda refrakter organik kirletici ve yoğun kroma içeren özel kimyasal endüstriyel atık suların EO arıtımı için oksidasyon anodu olarak Ti/RuOx–TiOx elektrotunu ve katot olarak paslanmaz çelik levhayı kullanmışlardır. Elektrot veya çalışma koşulları hakkında ayrıntılı bir çalışma yapmamışlar bunun yerine reaktörün yapısına odaklanmışlar

ve atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonunda kesikli, kesikli devirdaim ve sürekli geri dönüşüm reaktörlerinin performansını karşılaştırmışlardır. Sürekli geri dönüşüm reaktörlerinin, sirkülasyon akış hızı ve ekstraksiyon akış hızı aracılığıyla transfer katsayısını ve işlem süresini kontrol edebildiği bulunmuştur. Bu reaktörlerin çalışması uygundur ve sirkülasyon işlemi de kütle transfer verimliliğini büyük ölçüde artırmaktadır. Bu nedenle, sürekli geri dönüşüm reaktörü en iyi reaktör yapısı olarak kabul edilmektedir (Basha vd., 2010). Başka bir çalışmada, Basha vd. (2012), güç tüketimi açısından tekstil boya atıksu arıtımında üç reaktörün performansını karşılaştırmak için farklı çalışma koşulları altında TiO_x-RuO_x anotlarını kullanmışlardır. Deneysel sonuçlar, aynı arıtma süresi altında kesikli devirdaim reaktörünün en iyi arıtma etkisine sahip olduğunu ve enerji tüketiminin nispeten düşük olduğunu göstermiştir. 6 saatlik çalışmadan sonra (100 L h⁻¹ akış hızı, 5.0 A dm⁻² akım yoğunluğu), atık sudaki KOİ'nin giderilme oranı %91.38 ve özgül enerji tüketimi 83.8 kWh (kg/KOİ) olmuştur. Genel olarak, bir sirkülasyon sisteminin kullanılması, kütle transfer verimliliğini ve işleme verimliliğini büyük ölçüde artırır (Basha vd., 2012).

Üç boyutlu elektrokimyasal reaktör: İki boyutlu elektrot reaktörleri, küçük spesifik yüzey alanı ve düşük akım verimliliği gibi eksikliklere sahiptir. Bu sorunları çözmek için Backhurst vd. (1969), 1960'larda geleneksel iki boyutlu elektrotların granüler veya kırıntılı granüler malzemelerle (aktif karbon ve metal partiküller gibi) doldurulmasıyla oluşturulan üç boyutlu elektrot kavramını önermişlerdir (Backhurst vd., 1969). Harici bir elektrik alanının etkisi altında, partikül elektrotu olarak da bilinen "üçüncü kutup" olarak hareket eden dolgu partiküllerinin (Şekil 2) yüzeyinde birçok mikro elektrokimyasal sistem ve elektrokimyasal reaksiyon meydana gelmiştir. Parçacık elektrotlarının doldurulması, elektrotlar arasındaki kirleticilerin kütle aktarım verimliliğini optimize eder, spesifik yüzey alanını artırır ve akım verimliliğini etkin bir şekilde iyileştirir, bu elektrota atıksu arıtma alanında büyük uygulama potansiyeli kazandırmaktadır (Zhang vd., 2013). Bugüne kadar bu yaklaşım, çöp sızıntı suyunun (Yu vd., 2020), farmasötik atıksuların (Shi, 2020), boya atıksularının (Pan vd., 2019), ağır metal iyonlarının, fenollerin (Zhang vd., 2020), aminlerin (Zhang vd., 2020) ve diğer atıksuların arıtımında kullanılmıştır. Başka bir çalışmada, Zhang vd. (2020), üç boyutlu bir elektrot hazırlamak için dolgu maddesi olarak Ti-Sn-Ce/bambu biyokömürünü kullanmışlardır ve elektrotun kok atıksularını arıtma kabiliyetini araştırmışlardır. Sonuçlar, 150 dakikalık elektroliz süresi ve 30 mA/m² akım yoğunluğu koşulları altında, kok atık suyundan kimyasal oksijen ve organik karbon giderim oranlarının sırasıyla %92.91 ve

%74.66'ya ulaştığını göstermiştir. Bu çalışmada, Ti-Sn-Ce ilavesi, karbon partikül elektrotunun elektro-oksidasyon, elektro-adsorpsiyon ve elektro-kataliz performansını önemli ölçüde iyileştirmiş, makromoleküler toksik maddeleri etkili bir şekilde düşük toksisiteli organik maddelere dönüştürmüş ve atıksuyun biyokimyasal arıtımını iyileştirmiştir (Zhang vd., 2020). Sun vd. (2019), oksitetrasiklini (OTC) oksidatif olarak parçalamak için bir Ti Sn-Sb/y-Al₂O₃ partikül elektrotu hazırlamışlardır. Elektrokimyasal oksidasyon işlemi sırasında partikül elektrotunun yüzeyinde büyük miktarlarda TiO₂, SnO₂ ve Sb₂O₃ oluşmuştur. Bu oksitler, partikül elektrotunun boşluğunda ve yüzeyinde küresel ve çubuk şekilli kristaller olarak dağılmakta ve elektrotun elektrokatalitik performansını önemli ölçüde iyileştirmektedir. Optimum çalışma koşulları altında, OTC ve TOC giderme oranları sırasıyla %91.9 ve %41.4'e ulaşmıştır (Sun vd., 2019). Chi vd. (2018), stabilizatör olarak organik çözücü lignin ile bentonit-lignin nano-sıfır değerlikli demiri (BL-nZVI) sentezlemişlerdir (Chi vd., 2018). BL-nZVI bir partikül elektrotu olarak uygulanmış ve kağıt yapımı atıksuyunda tanen, reçine asidi ve klorlu organik maddeler gibi kok'ları arıtmak için rutenyum/iridyum kaplı titanyum plakalarla üç boyutlu bir elektrot sistemi oluşturulmuştur. Deneysel sonuçlar, organik çözücü ligninin sıfır değerlikli demir nanoparçacıkların toplanmasını etkili bir şekilde önleyebileceğini göstermiştir. En iyi çalışma koşulları altında, üç boyutlu elektrot sistemi, üç boyutlu elektrotun atıksu arıtma alanında oldukça umut verici bir teknoloji, KOİ bozunması ve renk gidermede mükemmel performansa sahip olduğunu göstermektedir (Qiao ve Xiong, 2021).



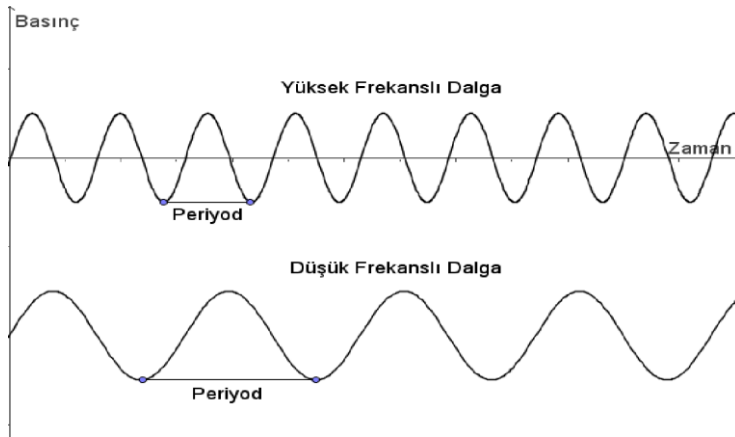
Şekil 2. Üç boyutlu elektrodun oksidasyon mekanizması (pembe simge; oksidasyon sonrası ara ürün, sarı simge; organik kirleticiler, siyah simge; partikül doldurucuyu ifade etmektedir). (Qiao ve Xiong, 2021).

1.4. Ultrases

Ses, denge halindeki taneciklerin titreşimiyle meydana gelen bir olaydır. Bu tanecikler aynı hızda olacak şekilde ileri ve geri hareket etmektedirler. Taneciğin titreşimi sonucu oluşan bir ses dalgasının süresi titreşim periyodu olarak ifade edilir. Saniyede oluşan titreşim sayısı da frekans olarak adlandırılır. Periyot, bir dögünün tamamlanması için gereken zamandır. Dalga boyu ise sesin bir periyot boyunca aldığı mesafeye denir (Peters, 1996).

Ultrases, insan kulağının cevap verebileceğinden daha yüksek frekanslara sahip (> 16 kHz) ses dalgalarına verilen isimdir. Ultrases kullanımı genel olarak iki alana ayrılabilir: (i) yüksek frekanslı ultrases (2-10 MHz) ve (ii) düşük frekanslı ultrases (20-100 kHz). Şekil 3'te yüksek frekans ve düşük frekanslı dalgaların basınç-zaman grafiği verilmiştir. Elektromanyetik dalgalar gibi ultrasonik dalgalar da odaklanabilir, yansiyabilir ve kırılabilir ancak elektromanyetik dalgalardan farklı olarak, yayılma için elastik özelliklere sahip bir ortama ihtiyaç duymaktadırlar. Akustik enerji mekanik bir enerjidir ve moleküller tarafından emilmez. Ultrases bir sıvıdan geçtiğinde, moleküller arası bağların titreşim hareketlerini indükler ve böylece enerji, ortam boyunca yayılma yönünde aktarılır (Peters, 1996).

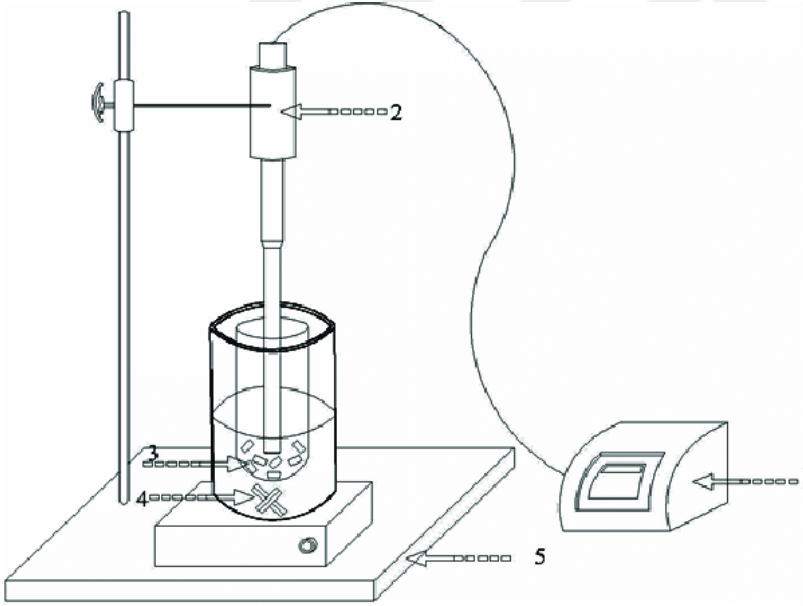
Ultrasesin sıvı ortamdaki etkisi ilk olarak 1927'de Alfred L. Loonis tarafından raporlanmıştır. Daha sonralarında yapılan çalışmalarla 1980 yıllarında sonokimya alanında büyük gelişmeler gerçekleşmiştir (Peters, 1996).



Şekil 3. Yüksek ve düşük frekanslı dalgaların basınç-zaman grafiği (Kantaş, 2007).

1.4.1. Ultrasesin Etkileri

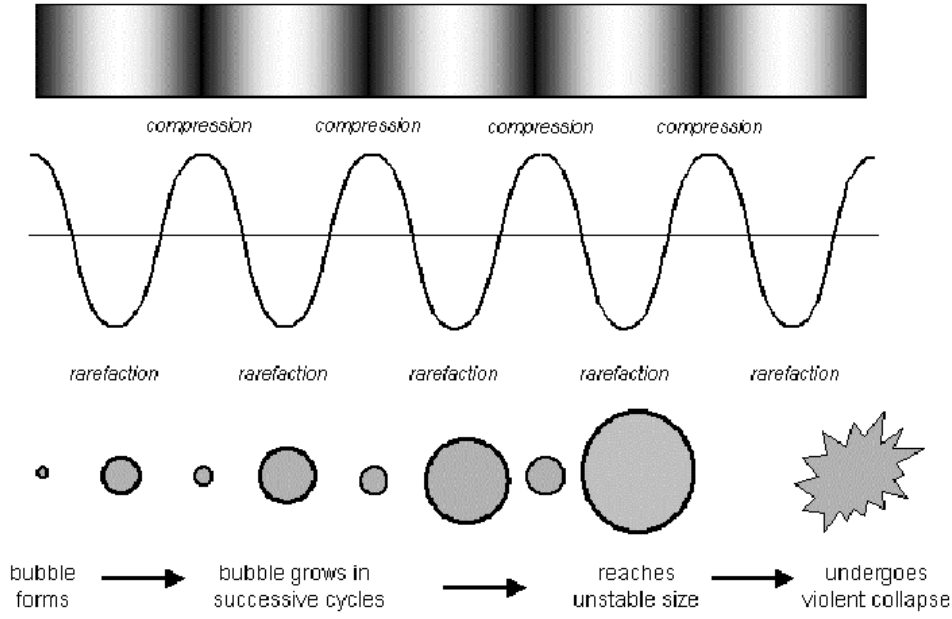
Ultrasonik ışıma, reaktörün bir ultrasonik banyoya daldırılması veya doğrudan kaynak, yani bir prob veya bir dönüştürücü reaktöre monte edilmesiyle üretilir (Vinodgopal ve Peller, 2003). Sonik banyo en sık kullanılan ultrasonik sistemdir. Sonik banyo düşük maliyetlidir fakat prop veya transdüser tipi ultrases sistemi kadar yüksek radikal üretme potansiyeli yoktur. Şekil 4'te ultrasonik arıtım düzeneği verilmiştir. Kavitasyon aktivitesinin büyük ölçekte etkisiz dağılımı ve dönüştürücülerin daha yüksek güç kaybı seviyelerinde verimsiz çalışması, ultrasonik olarak indüklenen kavitasyonun ölçeklenmesi sorununa yol açabilmektedir. Boya bozunması için hidrodinamik kavitasyonun akustik kavitasyona kıyasla daha enerji etkin olduğu rapor edilmiştir. Hidrodinamik kavitasyon ile boya mineralizasyonu da kısa reaksiyon süresinde akustik kavitasyondan daha iyidir. Hidrodinamik kavitasyon ile renk giderme, giriş basıncını artırır ve H₂O₂ ilavesiyle büyük ölçüde artmaktadır (Alomari, 2020).



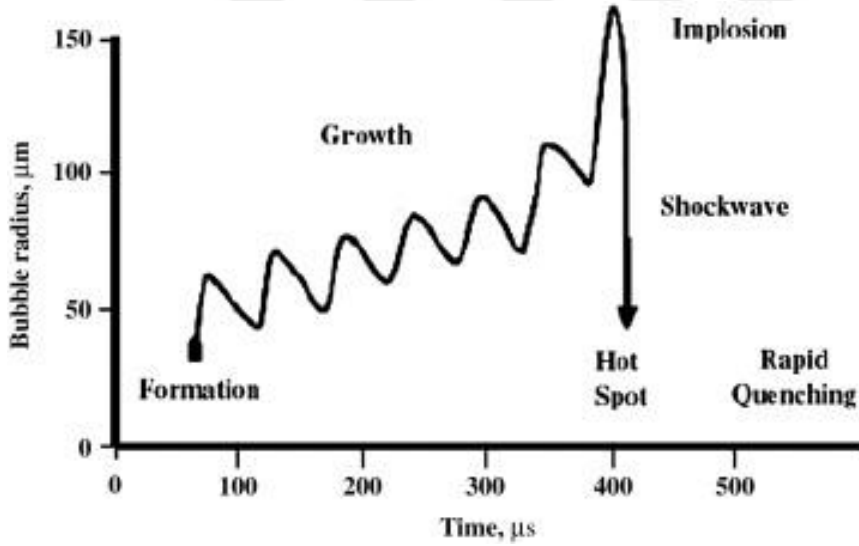
Şekil 4. Ultrases deney düzeneği. (1) ultrasonik jeneratör, (2) ultrasonik prob, (3) manyetik balık, (4) manyetik karıştırıcı, (5) prob desteği (Alomari, 2020).

1.4.2. Kavitasyon

Sonikasyon, bir sıvıdaki kabarcıkların oluşumunu, büyümesini ve içe doğru çöküşünü içeren akustik kavitasyona dayanmaktadır. Kavitasyon, mikro kabarcık oluşumu ve bunların ışınlanmış sıvı içinde büyümesi ve patlaması olgusudur. Sesin yayılan enerjisi kavitasyon yoluyla artırılır. Ultrases dalgalarının sırasıyla sıkıştırma ve genleşme döngüleri ile bir sıvıya pozitif ve negatif basınçlar uygulanır (Suslick, 1989). Sıvıya yeterince büyük bir negatif basınç uygulandığında, moleküller arasındaki ortalama mesafe, sıvıyı sağlam tutmak için gerekli olan kritik moleküler mesafeyi aşacak ve sıvı parçalanacak ve boşluklar oluşacaktır, kavitasyon kabarcıkları daha sonra oluşacaktır (Chowdhury ve Viraraghavan, 2009). Negatif basınç, sıvının çekme mukavemetine karşı çalışır bu nedenle sıvının türüne ve saflığına bağlıdır. Saf suda kavitasyon için 1000 atm'den fazla negatif basınç gerekirken, musluk suyunda sadece birkaç atmosferlik negatif basınç kabarcıklar oluşturacaktır (Suslick, 1989). Üretildikten sonra bu boşluklar veya kabarcıklar, maksimum negatif basınca ulaşılan kadar boyut olarak büyüebilir (Chowdhury ve Viraraghavan, 2009). Negatif kavitasyon balonunun oluşumu ve büyümesi Şekil 5'te gösterilmiştir. Kavitasyon balonunun büyümesi esas olarak ses yoğunluğuna bağlıdır. Bazen boşluk genişlemesi, negatif basınç döngüsü sırasında yüksek yoğunluklu ultrases ile o kadar hızlı gerçekleşir ki, bir sonraki döngüdeki pozitif basınç, boşluğun boyutunu küçültemez. Düşük yoğunluklu ultrases için, boşluğun boyutu, genişleme ve sıkıştırma döngüleri ile aynı fazda salınır, bu durumda kabarcık yüzey alanı, sıkıştırma döngüleri sırasında olduğundan genleşme döngüleri sırasında nispeten daha büyüktür. Ultrases frekansına bağlı olarak kritik bir kavitasyon balonu boyutu vardır bu durumda kavite ultrastesten enerjisi daha verimli bir şekilde emebilir ve daha hızlı büyüebilir. Ancak bir boşluk çok hızlı bir büyüme yaşadığında artık ses dalgalarından enerjisi verimli bir şekilde ememez, sıvı içeri girer ve boşluk patlar. Gaz ve buharlar, boşluk içinde sıkıştırılır, bunun sonucunda kısa ömürlü, lokalize bir sıcak nokta üreten ısı üretir (Şekil 6). Kısacası kavitasyonel çöküş, muazzam yerel sıcaklıklar ve basınçlar açısından kimyasal bir reaksiyon için alışılmadık bir ortam yaratır. En karmaşık modeller, binlerce °C derece sıcaklıkları, yüzlerce ila binlerce atmosfer arasındaki basınçları ve bir mikrosaniyeden daha kısa ısıtma sürelerini tahmin eder (Suslick, 1989).



Şekil 5. Kaviteşyon kabarcığı oluşumu ve çökmesi (Chowdhury ve Viraraghavan, 2009).



Şekil 6. Kabarcık büyümesinin grafiksel gösterimi ve patlama (Suslick, 1989).

Kaviteşyon ve kabarcık çökme sürecini etkileyen birçok parametre vardır ve aşağıda listelenmiştir:

Ses dalgası frekansı: Yüksek frekans kaviteşyon etkisini azaltacaktır çünkü (1) seyreltme dögüsü tarafından üretilen negatif basınç süre ve/veya yoğunluk olarak yetersizdir ve/veya

yoğunluk kavitasyonu başlatır veya (2) sıkıştırma döngüsü mikro-kabarcıkların çökme zamanından daha hızlı gerçekleşir (Adewuyi, 2001). Daha düşük frekansta daha şiddetli kavitasyonlar üretilecek ve daha yüksek yerel sıcaklıklar ve basınç ile sonuçlanacaktır (Vajnhandl ve Marechal, 2005).

Ses dalgasının yoğunluğu: Artan yoğunluk akustik genliği artıracak ve bu da daha şiddetli bir kavitasyon balonu çökmesine neden olacaktır (Adewuyi, 2001).

Çözücü özellikleri: Boşluklar, yüksek buhar basıncına, düşük viskoziteye ve düşük yüzey gerilimine sahip çözücülerde daha kolay oluşturulur (Adewuyi, 2001). Bununla birlikte, buhar basıncı ne kadar yüksek olursa, kabarcıklara daha fazla buhar girmesi nedeniyle kabarcıkların çökmesi o kadar az şiddetli olacaktır.

Gaz özellikleri: Çözünür gazların varlığı, daha fazla sayıda kavitasyon çekirdeğinin oluşmasına neden olacaktır. Bununla birlikte, daha yüksek gaz çözünürlüğü, daha fazla gaz molekülünün kavitasyon kabarcığına difüze olmasına sebep olarak, çökmesinin daha az şiddetli olmasına neden olur (Vajnhandl ve Marechal, 2005). Gazın ısı kapasitesi oranı (C_p/C_v) veya politropik oranı (γ) ve ısıl iletkenliği de çökme sırasında açığa çıkan ısı miktarını etkileyecektir (Adewuyi, 2001).

Dış basınç: Daha yüksek dış basınç, sıvının buhar basıncını azaltacak ve kavitasyonu indüklemek için gereken yoğunluğu artıracaktır (Vajnhandl ve Marechal, 2005).

Sıcaklık: Uçucu olmayan substratlar için (çözültide radikal reaksiyonla reaksiyona giren), reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi, sonokimyasal reaksiyon hızlarında bir artışa neden olmaktadır. Kavitasyon yoğunluğundaki artışa, buhar basıncının düşmesi ve dolayısıyla kavitasyonel çöküşü yumuşatmak için kabarcıklara yayılan buhar miktarının azalması neden olmaktadır (Vajnhandl ve Marechal, 2005).

1.4.3. Sonokimya

Genel olarak sonokimya, ses varlığında meydana gelen kimyasal değişikliklerin incelenmesidir. Sıvılar yoğun ultrasona maruz kaldığında genellikle ışık emisyonunun eşlik

ettiği yüksek enerjili kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu tür reaksiyonların üç sınıfı vardır: sıvıların homojen sonokimyası, sıvı-sıvı veya sıvı-katı sistemlerinin heterojen sonokimyası ve sonokataliz. Bazı durumlarda, ultrasonik ışınlama reaktiviteyi yaklaşık bir milyon kat artırabilmektedir. Özellikle sıvı-katı reaksiyonları için, ultrases yoluyla hız iyileştirmelerinin organik ve organometalik bileşiklerin sentezi için son derece yararlı olduğu kanıtlanmıştır. Kaviteasyon sadece sıvılarda meydana geldiğinden katıların veya katı-gaz sistemlerinin ultrasonik ışınlanmasında kimyasal reaksiyonlar genellikle görülmez. Ultrases, moleküler boyutlardan çok daha büyük akustik dalga boylarına sahiptir. Sonuç olarak, ultrasesin kimyasal etkileri doğrudan etkileşimden değil, sistemin doğasına bağlı olarak birkaç farklı fiziksel mekanizmadan türetilir. Bu mekanizmalardan en önemlisi akustik kaviteasyondur. Homojen sonokimyanın baskın reaksiyonları bağ kırılması ve radikal oluşumudur. Kimyasal reaksiyonların başlatılmasına veya güçlendirilmesine ek olarak, sıvıların yüksek yoğunluklu ultrases ile ışınlanması, görünür ışık emisyonu üretir. Bu tür ışıldamanın üretimi, akustik kaviteasyon sırasında gaz ve buharla dolu kabarcıkların patlamalı çökmesi tarafından oluşturulan lokalize sıcak noktanın bir sonucudur. Genel olarak, sonolüminesans homojen sonokimyanın özel bir durumu olarak kabul edilebilir. İzole, tek bir baloncüğün kaviteasyona uğradığı koşullar altında, çöken balonun içinde bir şok dalgası oluşturulabilir (Suslick, 1989).

Sonokimya, gıda teknolojisi (koruma, ekstraksiyon), elektrokimya (galvanik kaplama, elektrosentez, elektroanaliz), reaktör tasarımı, çevre koruma (su ve arazi iyileştirme, kanalizasyon arıtma), terapötik ultrases (kanser tedavisi, protein mikrokürelerinin hazırlanması, ilaç verilmesi) nano malzemeler (yüksek yüzey alanlı geçiş metalleri, alaşımlar, karbürler, oksitler ve kolloidler) gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Suslick, 1989).

1.4.4. Sonokimyasal Arıtımı Etkileyen Faktörler

Birkaç yazar kaviteasyon teorisini balonun rezonans frekansı yardımıyla açıklamıştır. Bir kabarcığın rezonans yarıçapı, ultrasonik frekansla ters orantılıdır. Petrier vd. (1994), daha yüksek bir frekansın (487 kHz) daha düşük bir frekansa (20 kHz) göre daha düşük bir rezonans yarıçapı ve daha kısa kabarcık çökme süresi bulmuştur (Petrier vd., 1994). Benzer sonuçlar klorlu hidrokarbonlar için de elde edilmiştir (Drijvers vd., 1996). Burada daha

yüksek frekans enerji açısından daha elverişlidir. Ayrıca yüksek frekansın sıvıdan buhar fazına kütle transferini ve OH radikal oluşumunu arttırdığı öne sürülmüştür (Petrier vd., 1994).

Sonokimyasal süreç ayrıca i) buhar basıncı, ii) viskozite, iii) yüzey gerilimi ve iv) yoğunluk gibi çözücü özelliklerinden de etkilenir. Kaviteasyon, yüksek buhar basıncı ve düşük yoğunluklu sıvı tarafından tercih edilir. Bu gerçek, klorobenzen ve 4-klorofenolün sonokimyasal bozunması için Petrier vd. (1998)'nin sonuçları tarafından desteklenmektedir. Klorobenzen bozunması, daha yüksek buhar basıncı nedeniyle 4-klorofenolden çok daha hızlı olduğu görülmüştür (Petrier vd., 1998). Yine daha yüksek viskoziteye, yüzey gerilimine ve yoğunluğa sahip çözücüler zayıf kaviteasyon verimi göstermiştir (Adewuyi, 2001). Kaviteasyon ayrıca gazın i) ısı kapasitesi oranı (γ), ii) termal iletkenlik ve iii) çözünürlük gibi çeşitli özelliklerinden de etkilenir. Genellikle balonun çökmesinin adyabatik bir süreç olduğu varsayılır (Price, 1992). Yüksek γ değerine sahip gazlarda daha yüksek sıcaklık ve basınç beklenir. Yapılan araştırmalarda trikloetilenin sonokimyasal bozunması argon atmosferinin ($\gamma=1.668$ at $15\text{ }^\circ\text{C}$) havaya ($\gamma=1.403$) kıyasla daha hızlı olduğu görülmüştür. Daha düşük termal iletkenlik ve daha yüksek çözünürlük, daha iyi kaviteasyon sağlar. Reaksiyon sıcaklığı, doğrudan solvent buhar basıncı ile ilgili olduğu için sonokimyasal reaksiyonları da etkilenmektedir. Maksimum sonokimyasal fayda, mümkün olduğu kadar düşük bir sıcaklıkta elde edilmektedir (Petrier vd., 1998).

1.4.5. Sonokimyasal Reaksiyon Şemaları

Sonokimyasal reaksiyonlar birçok yönden kimyasal reaksiyonlardan farklıdır. Ultrasonik enerji, büyük ısı sağlayarak (piroliz) veya reaktif serbest radikaller üreterek kimyasal reaksiyonları etkiler (Suslick, 1989). Yine ultrasonik dalgalar, türbülans yoluyla sulu bir çözeltideki kütle aktarım hızını artırır. Esas olarak üç reaksiyon bölgesi vardır: kavite içi, gaz-sıvı arayüzü ve dökme sıvı. Kaviteasyon kabarcığı içinde su molekülleri, gaz fazında OH ve H radikalleri oluşturarak pirolize edilir. Substrat ya hidroksil radikali ile reaksiyona girer ya da pirolize uğrar. Ara yüzey bölgesinde, benzer bir reaksiyon meydana gelir ancak sulu bir fazda ek reaksiyon OH radikallerinin H_2O_2 oluşturmak üzere yeniden birleştirilmesidir. Toplu fazda reaksiyonlar temel olarak substrat ile OH radikali veya H_2O_2 arasındadır. Bütün bu reaksiyonlar homojen sonokimyada ele alınır. Hidrofobik bileşiklerin

çoğu kavitasyon kabarcığı içinde reaksiyona girerken hidrofilik maddeler yığın fazda reaksiyona girmektedir (Adewuyi, 2001). Heterojen sistemler de aynı fiziksel mekanizmayı takip eder ancak kavitasyon eşiği, yüksek hızlı sıvı jeti vb. açısından farklılık göstermektedir (Chowdhury ve Viraraghavan, 2009).



İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Önceki Çalışmalar

Azo boyar maddeleri için bugüne kadar birçok arıtma yöntemi denenmiş ve başarılı olunmuştur. Son zamanlarda arıtma tekniklerinin bir arada kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Bu şekilde elde edilen verimin daha iyi olacağı, süreyi kısaltacağı, maliyeti azaltacağı vb. gibi avantajlar elde edileceği düşünülmektedir. Literatürde boyalı maddelerin sono-elektrokimyasal arıtma, elektrokimyasal arıtma yöntemleri ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır.

Özmez (2020), yaptığı tez çalışmasında elektrokoagülasyon ve ultrases destekli elektrokoagülasyonu kullanarak demir elektrotlar ile reaktif blue 222 (RB222) boyarmaddesinin giderimini incelemiştir. Her iki arıtım için de başlangıç derişimi, pH, elektroliz süresi ve akım yoğunluğu gibi parametreler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Elektrokoagülasyon ile yaptığı çalışmalarda %99 verim elde etmek için optimum çalışma şartlarını başlangıç derişimi 50 mg/L, akım yoğunluğu 2 mA/cm², pH 5 ve elektroliz süresi 9 dk olarak bulmuştur. Ultrases destekli elektrokoagülasyonda ise %99'un üzerinde verim için optimum şartlar başlangıç derişimi 50 mg/L, akım yoğunluğu 2 mA/cm², pH 5 ve elektroliz süresi 25 dakika olarak bulunmuştur. Her iki arıtım türünü kıyasladığında aynı giderim verimini elde etmek için harcanan enerjinin elektrokoagülasyonda daha az olduğu bulunmuştur. Bu da daha az maliyetli olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda daha az çamur oluşturduğu ve daha kısa süre zarfında çalışma gerektirdiği için elektrokoagülasyonun, ultrases destekli elektrokoagülasyona göre daha avantajlı olduğu görülmüştür (Özmez, 2020).

Gümüş (2007), yaptığı çalışmasında elektrooksidasyonu demir elektrotlar ile kullanarak fenol ve 4-klorofenol içeren atıksuların giderimini incelemiştir. Her iki arıtım için de başlangıç derişimi, pH, reaksiyon süresi, akım yoğunluğu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, iletkenlik gibi parametreler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun 250 mg/L olduğu durumlarda Fenol %91.71, 4-klorofenol %96.09 giderim verimleri için optimum şartlar hidrojen peroksit konsantrasyonu 500 mg/l, iletkenlik 1000

$\mu\text{s}/\text{cm}$, akım yoğunluğu $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, başlangıç pH 3.0 olduğu bulunmuştur. Akım yoğunluğunun $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ve elektroliz süresinin 5 dk olduğu durumda fenol ve 4-klorofenol giderim verimleri sırasıyla %98.34 ve %99.73'tür. Akım yoğunluğu ve H_2O_2 konsantrasyonları arttıkça fenol ve 4-klorofenol giderimi artmıştır. İletkenliğin artmasıyla ise verimin düştüğü gözlemlenmiştir (Gümüş,2007).

Kama (2019), yaptığı çalışmada tekstil endüstrisinden aldığı boyalı atıksuyun arıtılmasını incelemiştir. Çalışmasında elektrooksidasyon (EO), elektrokoagülasyon (EC) ve elektrokoagülasyon sonrasında elektrooksidasyon (EC+EO) arıtım metotlarını kullanmıştır. EO prosesi için anot olarak Ti/Ru-Ir, katot olarak ise paslanmaz çelik elektrotlar kullanmıştır. EC prosesi için ise demir elektrotlar ile çalışmıştır. Elektrolit olarak NaCl kullanmıştır. EO prosesi için optimum şartlar NaCl 0.75 g/L, pH 2, akım yoğunluğu $4.77 \text{ mA}/\text{cm}^2$, elektroliz süresi 240 dk olacak şekilde çalışılmış ve KOİ giderimi bu şartlar altında %56.87 olarak bulunmuştur. Renk giderim verimleri ise 436, 525 ve 620 nm'de sırasıyla %56.12, %71.59 ve % 49.26 olarak belirlenmiştir. EC prosesi için ise optimum şartlar NaCl 1 g/L, pH 8, akım yoğunluğu $1.65 \text{ mA}/\text{cm}^2$, elektroliz süresi 20 dk olduğu durumda %69.81 civarında bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Renk giderim verimi için ise 436, 525 ve 620 nm 'de çalışılmış giderim verimleri sırasıyla %96.37, %98.38 ve % 98.47'dir. EC+EO prosesi için optimum şartlar EC prosesinde gerçekleşen optimum şartlar ile aynıdır. EC+EO ve EO prosesleri için optimum şartlar pH için 6, akım yoğunluğu için $8.97 \text{ mA}/\text{cm}^2$, elektroliz süresi 240 dk belirlenmiş olup bu koşullar altında KOİ giderim verimi %86.91 olarak belirlenmiştir. EC prosesinin enerji tüketim değeri 269.67 kWh/kg KOİ ve EC+EO prosesinin ise 1500.08 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır (Kama, 2019).

Vajnhandl ve Marechal (2007), çalışmalarında tekstil endüstrisinden temin ettikleri reaktif siyah 5 (RB 5) azo boyar maddesinin arıtımını araştırmışlardır. Çalışmalarında düşük frekanslı (20 kHz) ultrasonik prob sistemi kullanmışlardır. Ultrasonik arıtma 50, 100 ve 150 W güç değerlerinde başlangıç RB 5 konsantrasyonu 50-300 mg/L olan çözeltilere uygulanmıştır. Başlangıç derişiminin artması ile giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. 6 saatlik deney sonrasında %50 civarında TOK (Toplam Organik Karbon) giderim elde edilmiştir (Vajnhandl ve Marechal, 2007).

Alacahan (2017), çalışmasında tetracycline adı verilen antibiyotik maddesinin elektrokoagülasyon, ultrases, ultrases destekli elektrokoagülasyon ile arıtmalarını incelemiştir. Elektrokoagülasyon işlemlerinde demir ve alüminyum elektrotlar kullanmıştır. Araştırma kapsamında elektrot türü, pH, akım yoğunluğu, tetracycline başlangıç konsantrasyonu, iletkenlik, hava enjeksiyon debisi ve bağlantı türü gibi farklı parametrelerin arıtma verimine etkileri incelemiştir. Yaklaşık 5 dk süreyle yürütülen arıtma işlemi sonunda (pH 6, Al-Fe-Fe-Fe (anot-katot-anot-katot) elektrot türü, bağlantı türü MP-P, akım yoğunluğu 50 A/m², Tetracycline başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L, hava debisi 2 L/dak ve iletkenlik 1000 µs/cm) tetracycline ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %96.3 ve %91.2 olarak belirlenmiştir. Benzer koşullarda ultrases destekli (40 kHz ve 150 W) elektrokoagülasyon işlemi sonucunda tetracycline ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %100 ve %97.5 olarak belirlenmiştir (Alacahan, 2017). Bu sonuçlara göre ultrasonik uygulamanın varlığında elektrokoagülasyon ile renk ve KOİ giderim verimlerinin kayda değer ölçüde arttığı görülmektedir.

Doğan ve Türkdemir (2005), elektrooksidasyon yöntemi ile vat mavi 1 (indigo) boyasının arıtımı üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında renk ve KOİ giderimini hesaplamışlardır. Elektrokimyasal arıtmanın verimliliği üzerindeki etkilerini araştırmak için destekleyici elektrolit, pH, ultrasonikasyon ve arıtma süresi gibi çalışma değişkenleri araştırılmıştır. Proseste elektrot olarak anotta Pt kafesi, katotta Pt folyo, elektrolit olarak ise NaCl kullanmışlardır. Optimum koşullar altında (pH 1, elektrolit miktarı 0.24 mol/dm³, başlangıç konsantrasyonu %0.1 lik boyama çözeltisi) 90 dk arıtma sonunda renk giderimi %100, KOİ giderimi ise %60 olarak belirlenmiştir (Doğan ve Türkdemir, 2005).

Zhu vd. (2018), çalışmalarında ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon prosesini Alizarin Kırmızısı S (ARS) boyasının arıtımında test etmişlerdir. Elektrokimyasal arıtma için elektrot olarak bor katkılı elması (BDD) kullanmışlardır. Çalışmada çözelti sıcaklığı, başlangıç pH ve elektrolit gibi pek çok parametrenin ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon ile ARS giderim hızına etkileri test edilmiştir. Yapılan çalışmalar düşük sıcaklı çözeltilerin ultrasonik kaviteasyon oluşumuna daha elverişli olduğunu göstermiştir. Çözelti sıcaklığı 45°C'nin üzerindeyken, EO'nun bozunma verimliliği oranı, US-EO prosesine göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca yine bu çalışmada ultrasonik arıtmanın asidik şartlarda daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Deneysel koşulların 0.05 M

Na₂SO₄ elektrolit, 30°C sıcaklık, 100 mg/L ARS başlangıç konsantrasyonu ve 4.97 pH olduğu durumda 3 saat elektroliz süresi sonunda %100 oranında renk ve %86.07 civarında bir KOİ giderimi elde edilmiştir (Zhu vd., 2018).

Liu vd. (2011) çalışmalarında metil oranjın granüler aktif karbon ve titanyum filtre elektrot dizileri ile üç boyutlu elektrot reaktörü içerisinde giderimini araştırmışlardır. Araştırma kapsamında elektrik akımı, elektroliz süresi ve başlangıç kirletici konsantrasyonu gibi parametrelerin metil oranj giderimine etkileri test edilmiştir. Başlangıçta 1150 mg/L metil oranj içeren çözeltiliye elektrik akımı 2 A olarak uygulandığında 40 dk elektroliz süresi sonunda %90 civarında bir KOİ giderimi elde edilmiştir. Elektrokimyasal hücrenin çıkış yolu, üst çıkış suyu yerine anot çıkışı kullanılarak optimize edilmiş ve bunun sonucu olarak da KOİ giderimi %93'e yükselmiş ve ilgili enerji tüketimi ise 15.5'ten 14.6 kWh/kg KOİ'ye düşürülmüştür (Liu vd., 2011).

Youssef vd. (2016) fenton oksidasyon yöntemi ile metil oranj giderimi üzerine araştırmalar yürütmüştür. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığı ve sabit atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalar kapsamında H₂O₂ ve Fe²⁺ dozları, boyanın başlangıç kirletici konsantrasyonu ve pH gibi farklı parametrelerin metil oranjın fenton ile oksidasyonuna etkilerini araştırmışlardır. Atıksu pH'nın 2.79'a ayarlandığı koşullarda, 15 dk elektroliz işlemi sonunda %97.8 civarında bir renk giderimi elde edilmiştir (Youssef vd., 2016).

He vd. (2010) araştırmalarında üç boyutlu elektrot reaktörü kuplaj ultrasonikleri kullanarak metil oranj (MO) giderimini incelemişlerdir. Hücre voltajı, başlangıç metil oranj konsantrasyonu, pH ve elektrolit konsantrasyonu gibi parametrelerin MO giderimine etkilerini incelemişlerdir. Başlangıçta 200 mg/L MO içeren çözeltiliye (0.2 mol/L Na₂SO₄) nötr pH koşullarında ultrases (59 kHz) elektrokimyasal arıtma ile birlikte uygulandığında %99 MO ve %84 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (He vd., 2010).

Siddique vd. (2011), çalışmalarında ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon ile reaktif mavi 19 (RB19) boyasının arıtımını incelemişlerdir. Reaktif mavi 19 boyasının ultrases destekli elektrokimyasal işleme ayrışması farklı boyar madde konsantrasyonu, pH, ultrasonik frekans ve reaksiyon süresi için araştırılmıştır. Reaksiyon kinetiği, organik karbon ve boya ayrışma mekanizması UV-Görünür spektrofotometri, TOK (toplam organik karbon)

analizi ve gaz kromatografi-kütle spektrometrisi (GC-MS) kullanılarak belirlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L olduğu durumda ultrases destekli (80 kHz) elektrokimyasal oksidasyon ile 120 dakika sonunda renk ve TOK giderim verimleri sırasıyla %90 ve %56 olarak belirlenmiştir (Siddique vd., 2011).

Özyonar vd. (2020) elektrokoagülasyon, ultrases ve ultrases destekli elektrokoagülasyon ile dispers ve reaktif boya maddelerinin arıtımlarını araştırmışlardır. Kombine işlem için optimum koşulların monopolar elektrot bağlantı modunda Fe-Fe-SS-SS/Al-Al-SS-SS (elektrot bağlantı tipi), akım yoğunluğunun RR241 ve DB60 boyar maddeleri için sırasıyla 75 ve 50 A/m², ultrases frekans ve gücün sırasıyla 40 kHz ve 180 W olduğu rapor edilmiştir. Yukarıda belirtilen optimum koşullarda RR241 için renk ve KOİ giderimi sırasıyla %99 ve %100, DB60 için ise sırasıyla %99.9 ve %100 olarak belirlenmiştir. Ultrases destekli elektrokoagülasyon prosesi ile renk ve KOİ giderim verimleri %100 olarak belirlenirken, sadece elektrokoagülasyon işlemi ile renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %92 ve %87 olarak gerçekleşmiştir. Sadece ultrases ile yapılan artıma işlemi sonucunda RR241 boyar maddesi için renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %34 ve %30 civarlarında iken, DB60 için renk giderimi %60, KOİ giderimi ise %36 civarında gerçekleşmiştir. Bu deneysel sonuçlar ultrases destekli elektrokoagülasyon proseslerinin tek başına ultrases veya elektrokoagülasyon proseslerinden daha fazla renk ve KOİ giderimi sağladığını göstermiştir (Özyonar vd., 2020).

Abid vd. (2013), çalışmalarında elektrot destekli elektrokimyasal oksidasyon prosesi ile reaktif kırmızı 195 (RR 195) boya maddesinin giderimini incelemiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve elektrolit miktarı gibi parametrelerin arıtmaya etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. 1.5 g/L NaCl, pH 3 ve 25 dk elektroliz süresi sonunda %95.4 renk giderimi elde edilmiştir. 100 A/m²'lik akım yoğunluğu sonunda elektrik tüketimi 6.11 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır (Abid vd., 2013).

Somayajula vd. (2012), çalışmalarında reaktif kırmızı 195 (RR 195) boya maddesinin sonoelektrokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon ile giderimini incelemiştir. 100 mg/L boyar madde içeren çözeltiler için pH 7'ye akım yoğunluğu ise 1-5 A/m² aralığına ayarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar sonoelektrokimyasal oksidasyonun elektrokimyasal oksidasyondan daha verimli olduğu gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ve

sonoelektrokimyasal arıtma işlemlerinin sonucunda renk giderim verimleri sırasıyla %91 ve %99 olarak tespit edilmiştir. Farklı destekleyici elektrolitlerin ve ultrasonik gücün renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elektrolit olarak KCl ve NaCl kullanıldığı durumda renk gideriminin maksimum seviyeye ulaşmıştır. Artan ultrasonik güç ile renk gideriminin azaldığı rapor edilmiştir (Somayajula vd., 2012).

Steter vd. (2014), çalışmalarında bor katkılı elmas (BDD) elektrotun kullanıldığı elektrokimyasal ve sonoelektrokimyasal arıtma prosesleri ile amaranth boya giderimini araştırmışlardır. 35 mA/cm³ akım yoğunluğunda, 90 dk elektroliz süresi sonunda elektrokimyasal arıtma ile %92.1, sonoelektrokimyasal arıtma ile is %95.1 TOK giderimi elde edilmiştir (Steter vd., 2014).

Ren vd. (2013), çalışmalarında sonoelektrokimyasal arıtma ile fenol giderimini incelemiştir. Bu çalışmada 850 kHz'lik yüksek frekanslı ultrases ile çalışmışlar ve elektrot olarak paslanmaz çelik (SS) kullanmışlardır. Çalışma için optimum şartları elektrolit olarak kullandıkları Na₂SO₄ için 4.26 g/L, elektrik voltajı için 30 V ve elektroliz süresi için ise 1 saat olarak belirlenmiştir. Anot elektrodu paslanmaz çelik ağıllı küre, katot elektrodu ise halka şeklinde tasarlanmıştır. Sonokimyasal ve elektrokimyasal işlemlerin kombinasyonu ile fenol gideriminde sinerjik etkiler tespit edilmiştir (Ren vd., 2013).

Finkbeiner vd. (2015) bor katkılı elmas elektrotun kullanıldığı sonoelektrokimyasal oksidasyon ile diklofenakın bozunumunu incelemiştir. Ultrasonik uygulamada yüksek frekanslı transdüser (850 kHz) kullanılmıştır. Sonoelektrokimyasal arıtma işlemleri pH 5.8'de gerçekleştirilmiş, elektrolit çözelti olarak da Na₂SO₄ kullanılmıştır. Başlangıçta 50 mg/L diklofenak içeren çözeltilere sonoelektrokimyasal oksidasyon uygulandığında 5 dk sonunda diklofenak giderimi %90 olarak belirlenmiştir (Finkbeiner vd., 2015).

Literatürde elektrokimyasal ve ultrases ile ilgili pek çok araştırma bulunmaktadır. Sonoelektrokimyasal ile yapılan çalışmalarda farklı elektrot tipleri önem arz etmektedir. Titanyum elektrotunun literatürde sınırlı sayıda çalışmalarının olmasından dolayı bu tezde titanyum elektrot kullanılmıştır. Ayrıca literatürde yapılan çalışmaların genellikle tek bir uygulama ile yapılması bu sebeple daha doğru kıyaslamaların yapılamamasından dolayı bu tezde 3 ayrı uygulamanın aynı koşullar altında denenmesi ve daha net kıyaslamalar

yapılabilmesi için çalışmada ultrases, elektrokimyasal oksidasyon ve sonoelektrokimyasal oksidasyon prosesi ile çalışılmıştır. Bu tezde sonoelektrokimyasal oksidasyon ile metil oranjin gideriminde frekansın, ultrasonik genliğin, elektrot tipinin, akımın, deney süresinin vb. parametrelerin etkilerini test etmek ve optimum şartları belirlemek amaçlanmıştır.



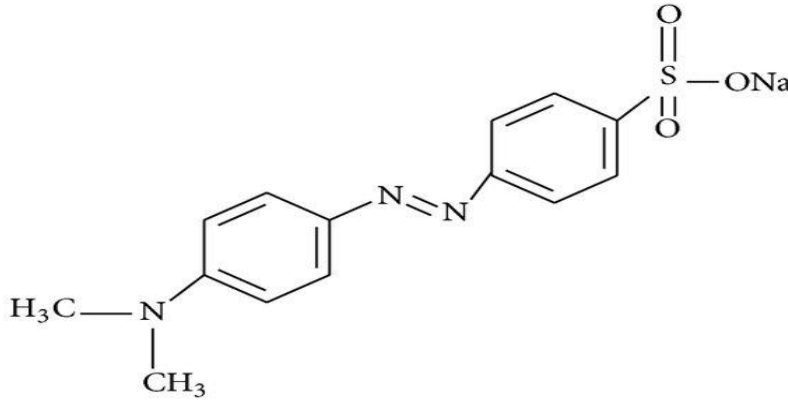
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 . Materyal

3.1.1. Boyar Madde Özellikleri

Bu çalışmada, azo boyar maddesi olarak Metil Oranj (Methyl Orange) kullanılmıştır. Şekil 7’de moleküler yapısı verilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon, ultrases ve ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon prosesleri uygulanarak, sulu çözeltilerden metil oranjın giderimi incelenmiştir. Sigma Aldrich firmasından temin edilen azoboyar maddenin molekül ağırlığı 327.33 g/mol, maksimum absorbans verdiği dalga boyu 464 nm, kimyasal formülü $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ’dir. Deneylerde kullanılan metil oranj azoboyar maddesinin özellikleri Tablo 1’de verilmiştir. Bahsi geçen boyanın molekül yapısı aşağıdaki gibidir:



Şekil 7. Metil oranjın molekül yapısı.

Tablo 1. Deneysel çalışmada kullanılan boyarmadde ve özellikleri

Parametre	Metil oranj
Renk indeks numarası	13025
pH değeri	3.0-4.4
Suda çözünürlüğü(20°)	5 g/L
LD ₅₀	60 mg/kg

3.1.2. Deney Düzenegi

Ultras, elektrokimyasal oksidasyon ve ultras destekli elektrokimyasal oksidasyon deneyleri 0.5 L hacimli kesikli reaktör düzeneginde gerçekteştirilmiştir. Yapılan çalışmalar kapsamında monopolar paralel biçimde yerleştirilen elektrotlar anot için rutenyum-iridyum kaplı titanyum elektrot, katot için ise titanyum elektrot olacak şekilde ayarlanmıştır. Boyutları 10 cm x 5cm x 0.2cm olan elektrotlar aralarındaki mesafe 1 cm olacak şekilde ayarlanmış olup her bir elektrotun elektroaktif yüzey alanı 50 cm²'dir. Elektrotlar, elektrik akımının kontrolünü sağlayabilen GW INSTEK, GPS 3030 DD marka güç kaynağına bağlanmıştır. İletkenliğı sağlamak için deney öncesinde çözeltiliye elektrolit olarak 2 g/L NaCl ilavesi yapılmıştır. Deney esnasında düzenli olarak termometre ile sıcaklık ölçümleri yapılmış ve belirli aralıklarla numuneler alınmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon arıtma işlemleri Şekil 8'de gösterilen deney düzeneginde gerçekteşmiştir.

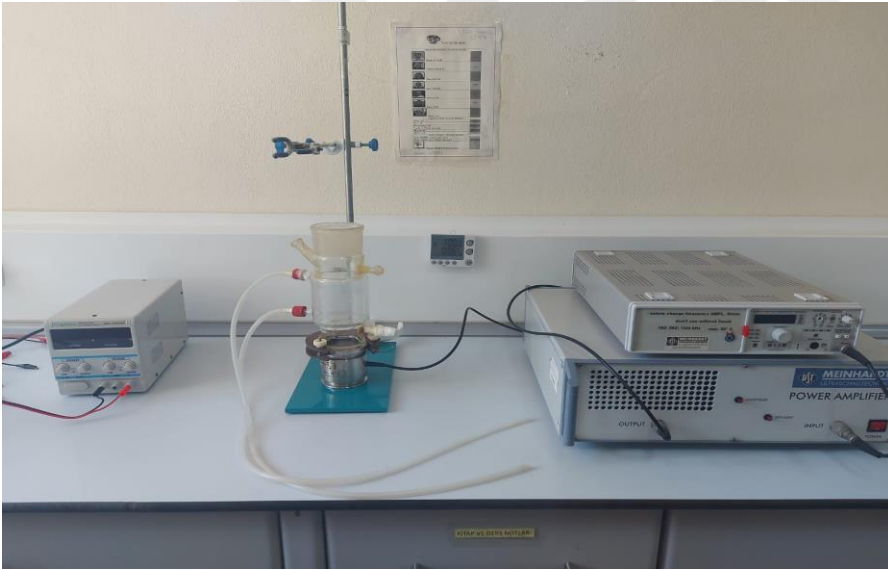


Şekil 8. Elektrokimyasal oksidasyon deney düzenegi

Ultras destekli elektrokimyasal oksidasyon ve ultras deneyleri 582, 862 ve 1144 kHz yüksek frekanslara ayarlanabilir Meinhardt Ultraschalltechnik marka cihaz ile yapılmıştır. Ultras içinde belirli aralıklarla numuneler alınmış ve sıcaklık kontrolleri yapılmıştır. Sonrasında kalan derişimin hesaplanması gerçekteşmiştir. Ultras ve ultras destekli elektrokimyasal oksidasyon arıtma işlemleri Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilen deney düzeneginde gerçekteşmiştir.



Şekil 9. Ultrases deney düzeneği



Şekil 10: Ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon

Çalışmalar oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan metil oranj çözeltisi ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Stok metil oranj çözeltisi (1000 mg/L) seyreltilerek istenilen başlangıç konsantrasyonları elde edilmiştir. Deney esnasında belirli aralıklarda alınan örnekler deney sonrasında her biri Şekil 11'de gösterilen Velp marka Vortex mikserde 1600 rpm sabit hızla 1 dakika karıştırılmış ve sonrasında spektrofotometre cihazında 464 nm' de adsorbans değerleri ölçülmüştür.



Şekil 11. Velp vortex karıştırıcı

Yapılan deneyler sonrasında bir sonraki deneyler için olası bir pasivasyonu engellemek amacıyla elektrotlar %10'luk sülfürik asitli suyun içerisine daldırılmış ve 1 dakikalık karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonrasında ultra saf su ile temizlenip kurulandıktan sonra bir sonraki deneyde kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneylerinde kullanılan elektrotların yüzeyinde boyarmadde veya yabancı maddelerin oluşumu ve metal elektrodun iyonlaşmasını kısmen engellemek pasivasyon olarak tanımlanmaktadır (Khandegar ve Saroha, 2013). Pasivasyon akımının etkisini azaltabilir ve reaksiyon süresinin artmasına sebep olabilmektedir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Renk Ölçümü

Elektrokimyasal oksidasyon, ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon ve ultrases deneyleri sırasında başlangıç dahil olmak üzere her 10 dakikada bir reaktörden örnekler alınmıştır. Alınan örnekler 0.45-micron gözenekli filtreden geçirilerek Falcon tüplere aktarılmıştır. Örnekler daha iyi okunabilmesi amacıyla spektrofotometrede ölçülmeden önce 1/10 oranında seyreltilmiştir. Daha sonrasında vortex karıştırıcıda 1600 rpm hızda 1 dakikalık karıştırmaya tabi tutulmuştur. Renk ölçümleri PG Instruments marka T90+

UV/VIS spektrofotometre cihazında yapılmıştır. Metil oranj konsantrasyonları 464 nm’de okunmuştur. Daha sonra gerekli hesaplamalar yapıp renk giderim oranları hesaplanmıştır.

3.2.2. TOK (Toplam Organik Karbon) Ölçümü

Elektrokimyasal oksidasyon, ultrases ve ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde başlangıç ve deney sonunda reaktörden örnekler alınmıştır. Alınan örnekler önce filtreden geçirilip daha sonra tüplere aktarılmıştır. Daha sonrasında vortex karıştırıcıda 1600 rpm hızda 1 dakikalık karıştırmaya tabi tutulmuştur. TOK ölçümleri Lachat Instrument marka IL-550 TOC-TN cihazında gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında gerekli hesaplamalar yapıp TOK giderim oranı hesaplanmıştır.

3.2.3. KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Ölçümü

Elektrokimyasal oksidasyon, ultrases ve ultrases destekli elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde başlangıç ve deney sonunda reaktörden örnekler alınmıştır. Alınan örnekler önce filtreden geçirilip daha sonra tüplere aktarılmıştır. Daha sonrasında vortex karıştırıcıda 1600 rpm hızda 1 dakikalık karıştırmaya tabi tutulmuştur. 20 ml distile su ve 20 ml numune ayrı parçalama tüplerine alınmıştır. Tüplere 0.8 gram HgSO₄ eklenmiştir. Tüplere 5 mL 0,25 N K₂Cr₂O₇ çözeltisi eklemek için standart potasyum dikromat çözeltisi hazırlanmıştır. Standart potasyum dikromat çözeltisi hazırlamak için önceden 150 °C’de 2 saat kurutulmuş 12.259 g K₂Cr₂O₇ çözeltisi 1000 mL distile suda seyreltilmiştir. Normalitesi 0,25 N olan K₂Cr₂O₇ çözeltisi hazır hale geldikten sonra 5 mL olacak şekilde tüplere eklenmiştir. Son olarak tüplere gümüş sülfat sülfürik asit eklemek için çözelti hazırlanmıştır. Sülfürik asiti hazırlamak için, 1 L derişik H₂SO₄’e 10.12 g Ag₂SO₄ eklenmiştir. Çözelti 1-2 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, çözeltinin çözülmesi sağlanmıştır. Hazır hale gelmiş olan gümüş sülfat sülfürik asit çözeltisinden her bir tüpe 15 mL ilave edilmiştir. Sonrasında tüpler KOİ deney düzeneğine alınmış ve 148°C ‘de 2 saat yakma işleme tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 20 mL saf su her bi tüpe eklenip karıştırılmıştır. Standart demir amonyum sülfat (0.05 N) ile 2-3 damla ferroin indikatörü numuneye ilave edilerek mavi-yeşilden kırmızı rene dönüşüm oluncaya kadar titre edilmiştir. Daha sonrasında gerekli hesaplamalar yapıp KOİ giderim oranı hesaplanmıştır.

3.3. Hesaplamalar

Deneyle yapılan boya çözeltilisinin rengi ve konsantrasyonu PG Instruments marka T90+ UV/VIS spektrofotometre cihazında ölçülmüştür. Renk giderme yüzdesini (%) belirlemek için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{Boyar maddenin giderimi (\%)} = (C_0 - C_t)/C_0 * \% 100 \quad (3.1)$$

Bu formülde, C_0 ve C_t mg/L cinsinden sırasıyla başlangıç ve arıtma sonunda ölçülen konsantrasyon değerlerini göstermektedir.

Ultras, elektrokimyasal ve sonoelektrokimyasal prosesleri ile metil oranjin hangi ölçüde mineralize edildiğini belirlemek için başlangıç ve arıtma sonrası TOK (Toplam Organik Madde) konsantrasyonları Hach-Lange marka IL-550 TOC-TN cihazında yapılmıştır. Toplam organik karbon giderim yüzdesini belirlemek için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = (TOK_0 - TOK_t)/TOK_0 * 100 \quad (3.2)$$

Formülde, TOK_0 ve TOK_t sırasıyla mg/L cinsinden başlangıç ve sonuncu TOK konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

Elektrik devresinde yoğunluğun bir ölçüsü olan akım yoğunluğu hesaplanırken aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$J=I/A \quad (3.3)$$

Burada, J akım yoğunluğunu ifade etmekte ve birimi A/m^2 'dir, I akım şiddetini ifade etmekte ve birimi amper (A)'dir ve A ise aktif anot yüzey alanını ifade etmekte ve birimi m^2 'dir.

3.3.1. Enerji Hesaplaması

Genel enerji tüketimi hesaplanırken aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$EC \text{ (kWsa)} = V * I * t \quad (3.4)$$

Burada V volt, I akım (A), t oksidasyon süresi (saat) ve EC (kWsa) elektrik tüketimini ifade etmektedir.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

Yapılan bu çalışmada, metil oranjın sulu çözeltilerindeki giderimi elektrooksidasyon, ultrases ve ultrases destekli elektrooksidasyon prosesleri ile incelenmiştir. Çalışmada akım şiddeti, elektroliz süresi ve ultrases için frekans şiddetinin etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra deney için uygun koşullar belirlenmiştir.

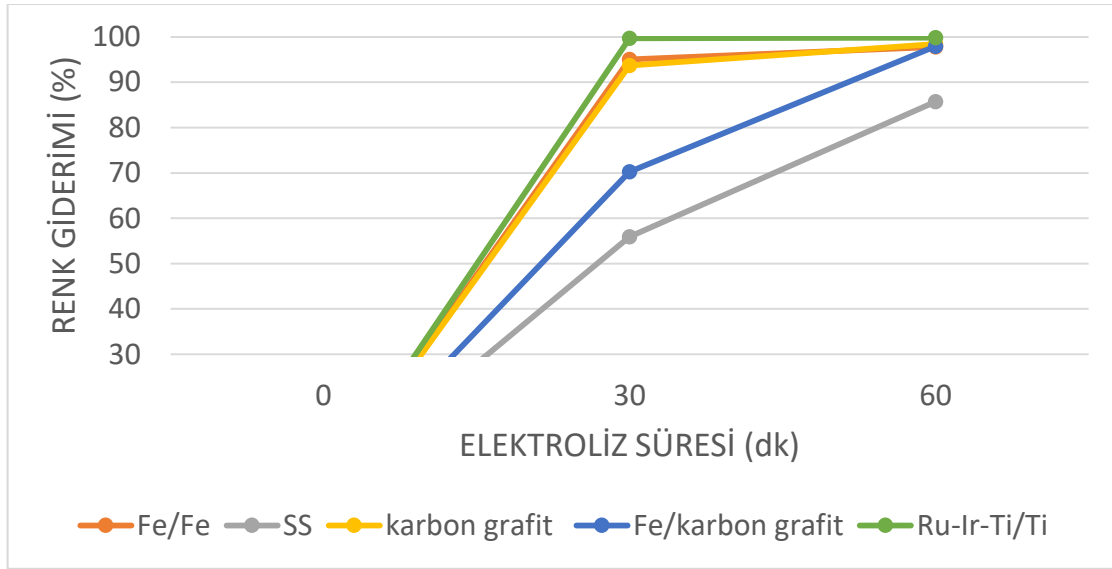
4.1. Farklı Elektrot Türlerinin Metil Oranj Giderimine Etkisi

Elektrokimyasal oksidasyon (EO) teknolojisinde elektrot en önemli bileşendir ve elektrotun malzemesi ve performansı, oksidasyon işleminin maliyetini ve verimliliğini doğrudan etkiler. EO işlemindeki oksidasyon reaksiyonu esas olarak anotta gerçekleşir ve anodun katalitik aktivitesi ve stabilitesi, oksidasyon kapasitesini ve çalışma ömrünü belirleyen temel faktörlerdir. Bu nedenle çoğu araştırmacı, uygun malzemelerin seçimi, uygun yapıların tasarımı ve hazırlama sürecinin iyileştirilmesi yoluyla yüksek performanslı, düşük maliyetli ve pratik uygulamalara uygun anot malzemelerinin hazırlanmasına odaklanmıştır.

EO anotları üzerine yapılan araştırmalar ilk olarak grafit ve saf metal elektrotlara odaklanmıştır. Daha sonra, boyutsal kararlı anot (DSA), bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar ve stokiyo-metrik altı titanyum oksit elektrot tanıtılmış ve birçok yeni çalışmada incelenmiştir (Qiao & Xiong, 2021).

Farklı tür elektrotların metil oranj üzerinde giderimini incelemek amacıyla demir, paslanmaz çelik, karbon grafit, demir/karbon grafit ve rutenyum iridyum kaplı elektrot/titanyum elektrotlar ile çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada standard metil oranj (MO) çözeltileri 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna ayarlanmış olup tüm deneyler 60 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 12'den de görüleceği üzere, 60 dakika elektrokimyasal oksidasyon işlemleri sonucunda demir elektrot ile %97.8, paslanmaz çelik elektrot ile %85.68, karbon grafit elektrot ile %98.39, demir/karbon grafit elektrot ile %97.91 ve rutenyum iridyum kaplı titanyum elektrot ile %99.8 oranlarında MO giderimleri elde

edilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere elektrokimyasal oksidasyon ile en yüksek MO giderimi rutenyum iridyum kaplı titanyum elektrot ile elde edilmiştir. Rutenyum-iridyum kaplı titanyum elektrot ile yapılan elektrokimyasal oksidasyon işlemlerinde ciddi renk açılması arıtmanın ilk dakikalarında gözlemlenmiştir.

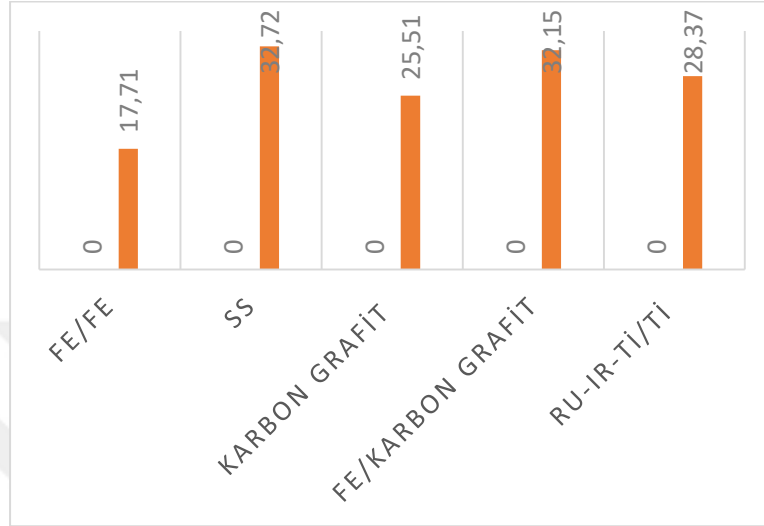


Şekil 12. Farklı elektrot türlerinin metil oranj giderimine etkisi (100 mg/L MO, 2 g/L NaCl, 1 A elektrik akımı) (SS: stainless steel, Fe:demir, Ru: rutenyum, Ir: iridyum, Ti: titanyum)

Farklı tür elektrotların metil oranj içerikli atık suyun TOK (Toplam Organik Karbon) giderimini incelemek amacıyla demir, paslanmaz çelik, karbon grafit, demir/karbon grafit ve rutenyum iridyum kaplı elektrot/titanyum elektrotlar ile çalışmalar yapılmıştır. 100 mg/L metil oranj içerikli çözeltilere elektrokimyasal arıtma 60 dk süre ile uygulandığında, demir elektrot ile %17.11, paslanmaz çelik elektrot ile %32.72, karbon grafit elektrot ile %25.5, demir/karbon grafit elektrot ile %32.15 ve rutenyum iridyum kaplı titanyum elektrot ile %28.37 civarında TOK giderimi elde edilmiştir (Şekil 13).

Literatürde yapılan çalışmalardan paslanmaz çelik, demir, alüminyum ve karbon grafit gibi elektrotların sıklıkla elektrokimyasal arıtma deneylerinde kullanıldığı görülmektedir. Demir ve alüminyum elektrotlar daha çok elektrokoagülasyon işlemlerinde tercih edilmektedir. Karbon grafit elektrotlarında elektrokimyasal oksidasyon işlemlerinde oldukça başarılı olduğu görülmektedir. Ancak mevcut elektrotlar içerisinde en yüksek renk

ve TOK giderimleri iridyum-rutenyum kaplı titanyum elektrotları ile elde edildiği, araştırmanın bu aşamasından sonra yapılan tüm deneysel çalışmalarda IR-Ru-Ti elektrotları kullanılmıştır.



Şekil 13. Farklı elektrot türlerinin TOK giderimine etkisi (100mg/L MO, 2g/L NaCl, 1A elektrik akımı) (SS: stainless steel, Fe:demir, Ru: rutenyum, Ir: iridyum, Ti: titanyum)

4.2. Metil Oranj Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Elektrokimyasal Prosesi İle Giderimi

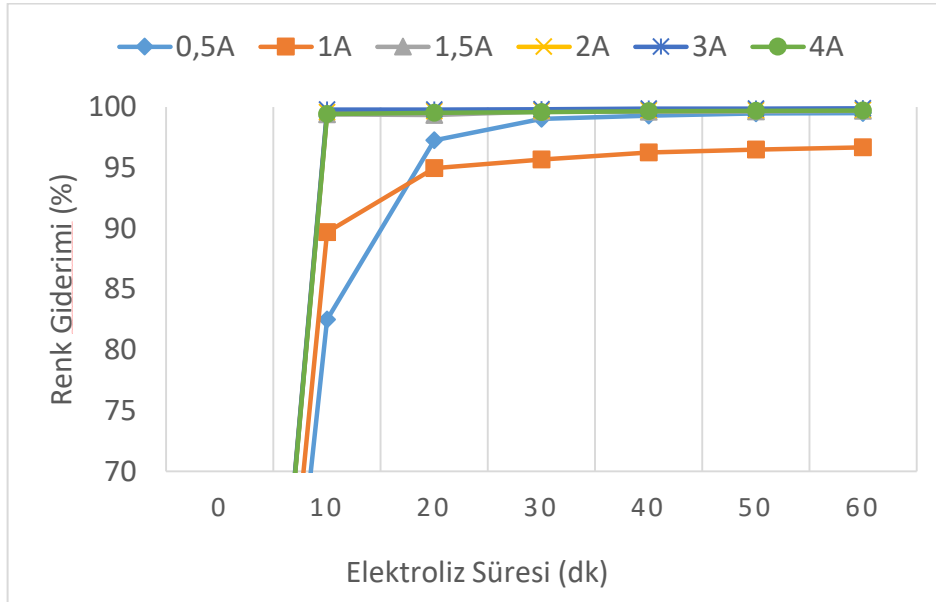
Bu bölümde elektrokimyasal prosesi uygulanarak metil oranjın gideriminin yapıldığı deneylerin bulgularını içermektedir.

4.2.1. Metil Oranjın Elektrokimyasal Arıtımına Akımın Etkisi

Akım şiddetinin metil oranj giderimi üzerinde etkisini incelemek amacıyla elektrokimyasal arıtma deneyleri 0,5, 1, 1,5, 2, 3 ve 4 A akım şiddetlerinde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç MO konsantrasyonu 100 mg/L olan çözeltiler 60 dk süre ile farklı akım şiddetlerinde elektrokimyasal oksidasyona tabi tutulmuş ve her 10 dakikada bir örnek alınarak MO konsantrasyon değerleri ölçülmüştür.. Şekil 14'e göre her bir akım şiddeti için 60 dakikalık elektroliz süresi boyunca alınan örneklerin renk giderim yüzdeleri

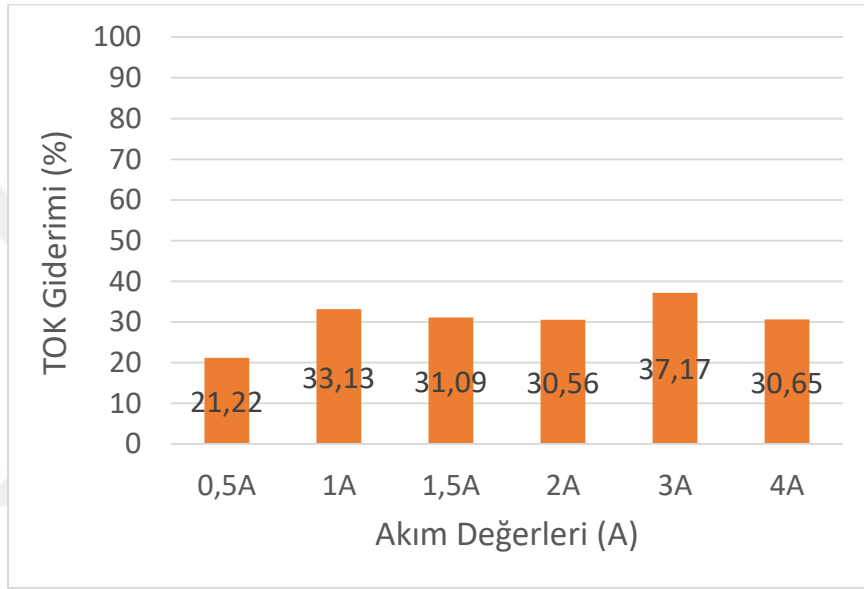
verilmiştir. Farklı akım şiddetlerinde yürütülen deneylerde renk gideriminin ağırlıklı olarak ilk 10 dk içerisinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Buna göre Ir-Ru-Ti elektrot ile 0.5, 1, 1.5, 2, 3 ve 4 amper akım şiddetlerinde 10 dk elektrokimyasal arıtma sonucunda renk giderim verimleri sırasıyla %82.5, % 89.7, %99.3, %99.6, %99.8 ve % 99.4 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere 1.5 ampere kadar akım şiddeti arttıkça renk giderim verimi artmış, ancak akım şiddetinin daha da yüksek değerlere çıkartılması renk gideriminde kayda değer bir iyileştirme sağlamamıştır.

Akım şiddeti elektrooksidasyon için önem arz eden bir parametre olup arıtmanın işletim maliyetini doğrudan etkilemektedir. Akım şiddetine ilave olarak elektroliz süresi de işletim maliyeti için önemlidir. Bu kapsamda akım şiddeti ve elektroliz süresi birlikte değerlendirilerek elektrokimyasal arıtma için verim ve işletme maliyeti açısından optimum değerler belirlenmiştir. Uygulanan akım şiddeti arttıkça elektrik tüketimi de artmaktadır. Bu nedenle akım şiddetinin doğru değerlerde seçilmesi tüketim için önemli noktadır. Elde edilen sonuçlar kapsamında Ir-Ru-Ti elektrot ile MO renk giderimi açısından optimum akım şiddeti 1 A olarak belirlenmiş ve bundan sonra yapılan elektrokimyasal oksidasyon deneylerinde elektrik akımı 1 A olarak çözeltilere uygulanmıştır.



Şekil 14. Metil oranjin elektrooksidasyon ile arıtımında akımın etkisi (Başlangıç MO = 100 mg/L, elektrolit : 2 g/L NaCl)

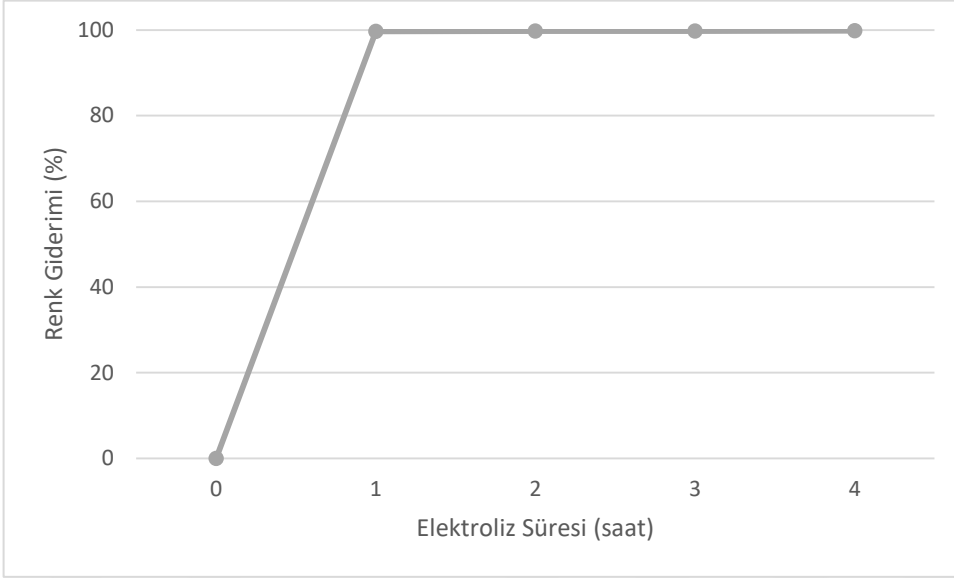
Ru-Ir kaplı titanyum elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda MO minerilizasyon verimi başlangıç ve arıtma sonrası TOK konsantrasyonları ölçülerek tespit edilmiştir. Şekil 15'te uygulanan her bir akım şiddeti için 60 dakikalık elektroliz süresi sonunda alınan örneklerin TOK giderim yüzdeleri verilmiştir. Buna göre 60 dk elektroliz süresi sonunda TOK giderim verimleri, akım şiddeti 0.5 A için %21.22, 1 A için %33.13, 1.5 A için %31.09, 2 A için %30.56, 3 A için %37.17 ve 4 A için %30.65 olarak belirlenmiştir.



Şekil 15. Metil oranjin elektrokimyasal arıtımında TOK giderimine akımın etkisi (Başlangıç MO = 100 mg/L, elektrolit: 2 g/L NaCl)

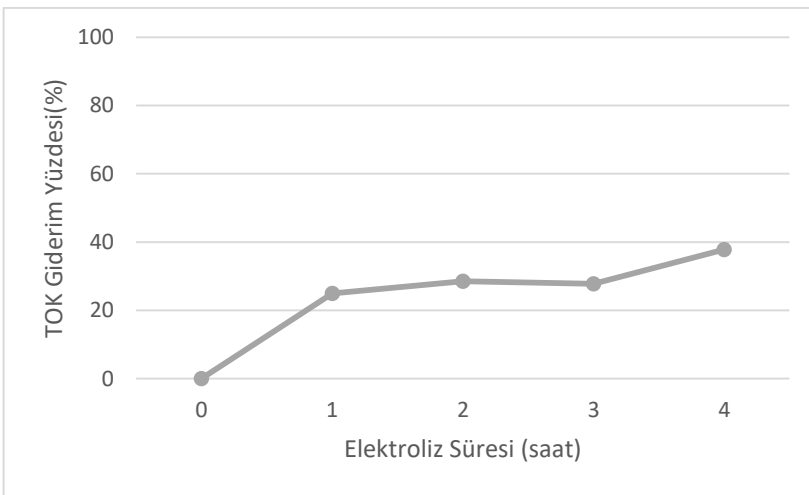
4.2.2. Metil Oranjın Elektrokimyasal Arıtımına Sürenin Etkisi

Elektroliz süresinin metil oranj giderimi üzerinde etkisini incelemek amacıyla 60, 120, 180 ve 240'ıncı dakikalarda reaktörden örnekler alınarak renk ve TOK değerleri ölçülmüştür. Bu çalışma için başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L şeklinde ayarlanmıştır. 1A akım şiddeti, 582 kHz frekans ile çalışılmıştır. 4 saatlik proses boyunca her 60 dakikada belirli miktarda örnekler alınıp gerekli ölçümler yapıp hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 16'da her bir zaman farkı için alınan örneklerin renk giderim yüzdeleri verilmiştir. Buna göre her örnekte de süre sonunda neredeyse %100'lük bir giderim elde edildiği görülmektedir.



Şekil 16. Elektrooksidasyon prosesinin zamana karşı renk giderim oranı (100mg/L MO, %80 ultrasonik güç, 2g/L NaCl)

4 saatlik yapılan deneyler sonunda TOK için ayrıca örnekler alınmış ve IL-550 TOC-TN cihazında bu örnekler okutulmuştur. Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra giderim yüzdeleri belirlenmiştir. Şekil 17’de her 60 dakikada bir alınan örneklerin TOK giderim yüzdeleri verilmiştir. Buna göre 4 saatlik elektroliz süresi için TOK giderim verimi sırasıyla, 1 saat için %25, 2 saat için %28.5, 3 saat için %27 ve 4 saat için %38 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 17. Elektrooksidasyon prosesinin zamana karşı TOK giderim oranı (100mg/L MO, %80 ultrasonik güç, 2g/L NaCl)

4.3. Metil Oranjın Sulu Çözeltilerde Ultrases İle Arıtımı

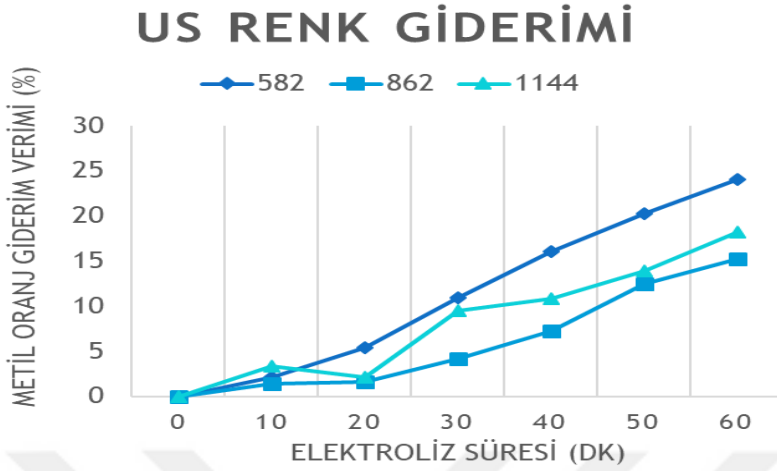
Bu bölümde ultrases ile metil oranj içerikli atıksuların arıtımında ultrasonik frekans ve uygulama süresinin renk ve TOK giderimlerine etkileri incelenmiştir.

4.3.1. Metil Oranjın Ultrases İle Arıtımında Frekansın Etkisi

Ultrases boyar madde içerikli suların arıtılmasında sıkça tercih edilen bir arıtma yöntemidir. Ultrases ile organik maddelerin oksidasyonu doğrudan piroliz ve hidroksil radikal ($\bullet\text{OH}$) oksidasyon reaksiyonları ile gerçekleşir. Doğrudan piroliz reaksiyon mekanizması daha çok kavitasyon kabarcıkların içerisine transfer olan uçucu ve yarı uçucu organik maddelerin kabarcıkların patlaması esnasında oluşan yüksek sıcaklık (5000 K) ve basınç (1000 atm) altında parçalanması esasına dayanır. Hidroksil radikal oksidasyon mekanizması ise özellikle uçucu olmayan maddelerin sono-oksidasyonu için önem arz eder. Kabarcıkların patlaması esnasında açığa çıkan yüksek enerjinin oluşturduğu sıcaklık ve basınç kabarcığın bitişiğinde bulunan su moleküllerini doğrudan hidroksil ($\bullet\text{OH}$) ve hidrojen ($\bullet\text{H}$) radikallerine ayrıştırır (Suslick, 1989). Ayrıca ultrases, sudaki kimyasal reaktiflerin kütle transferini artırır, katı parçacıkların yüzey özelliklerini iyileştirir ve kimyasal reaksiyonların hızını artırır, böylece kimyasalların tüketimini ve atık çamur oluşumunu da azaltır (İnce vd., 2001).

Frekansın metil oranj giderimi üzerinde etkisini incelemek amacıyla 582, 862 ve 1144 kHz frekanslarda ultrases dalgaları metil oranj çözeltilerine (100 mg/L) 60 dk süre ile uygulanarak her 10 dakikada alınan örnekler için renk ve TOK konsantrasyonları ölçülmüştür. Şekil 18'de her bir frekans için 60 dakikalık elektroliz süresi boyunca alınan örneklerin renk giderim yüzdeleri verilmiştir. Buna göre 60 dakikalık elektroliz süresi için renk giderim verimi sırasıyla, 582 kHz için %24, 862 kHz için %15 ve 1144 kHz için %18,2 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre ultrasonik arıtmanın tek başına MO oranj gideriminde çok fazla etkili olmadığı ve en yüksek renk gideriminin 582 kHz'de elde edildiği anlaşılmaktadır. Metil oranjın uçucu olmaması nedeniyle kavitasyon kabarcığı içerisine buharlaşmaması ve dolayısıyla doğrudan piroliz mekanizması ile giderilemediği için ultrasonik arıtma ile sadece hidroksil radikal oksidasyonu sonucu ancak kısmen oksidasyonu sağlanabilmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında en yüksek MO giderimi 582 kHz'de

gerçekleştiği için ultrasesin uygulandığı diğer bütün deneysel çalışmalar bu frekansda yürütülmüştür.

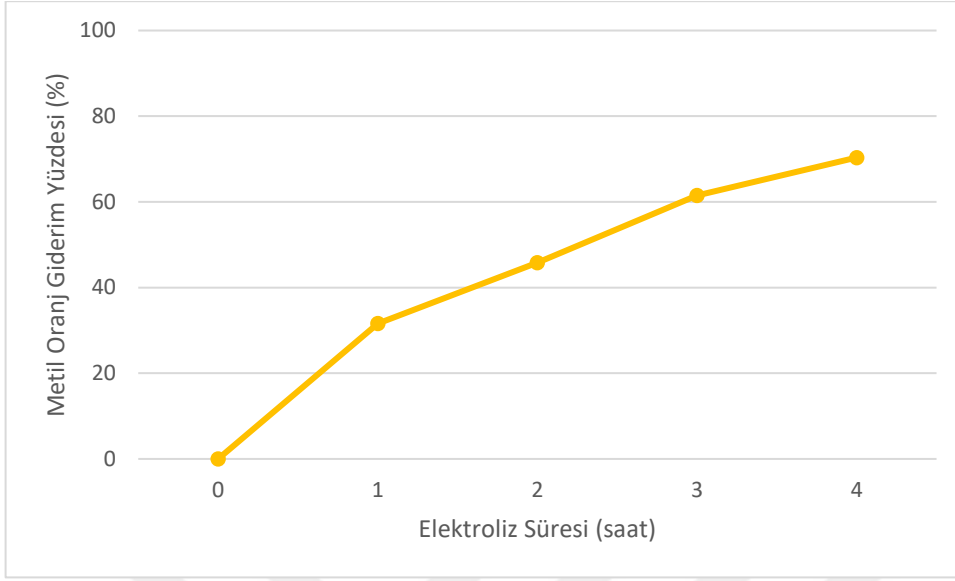


Şekil 18. Metil oranjın ultrases ile arıtımında frekansın etkisi (100 mg/L MO, %80 ultrasonik güç)

Ultrasesin üç farklı frekansta 60 dk süre ile uygulandığı MO çözeltilerinde herhangi bir şekilde TOK giderimi sağlanamamıştır.

4.3.2. Ultrases İle Metil Oranjın Gideriminde Arıtma Süresinin Etkisi

Ultrases uygulama süresinin metil oranj giderimi üzerinde etkisini incelemek amacıyla 1., 2., 3. ve 4. Saatlerde deneylerden örnekler alınmış ve ultrases ile renk giderim oranları incelenmiştir. Bu kapsamda başlangıç başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olan MO çözeltilerine ultrases 582 kHz'de 4 saat süre ile uygulanarak her 60 dk sonunda reaktörden alınan örnekler için renk değerleri spektrofotometre cihazında ölçülmüştür. Şekil 19'da ultrases ile MO'nun zamana bağlı giderimi gösterilmektedir. Buna göre 1, 2, 3 ve 4 saat ultrases uygulaması sonucunda MO giderim verimleri sırasıyla %31.6, %45.8, %61.5 ve %70.4 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan da anlaşılacağı üzere ultrases uygulama süresinin artması ile MO gideriminde ancak kısmi bir iyileştirme elde edilebilmektedir, bu da işletim maliyeti açısından dikkate alınması gereken bir durum olarak karşımıza ökmektedir. Ultrases ile MO'nun arıtımında renk parametresine ilave olarak TOK konsantrasyonları da ölçülmüştür. 4 saatlik ultrases uygulaması sonucunda kayda değer oranda bir TOK giderimi elde edilememiştir



Şekil 19. Ultrases uygulama süresinin metil oranj giderimine etkisi (Başlangıç MO: 100 mg/L, ultrasonik genlik: %80, frekans: 582 kHz)

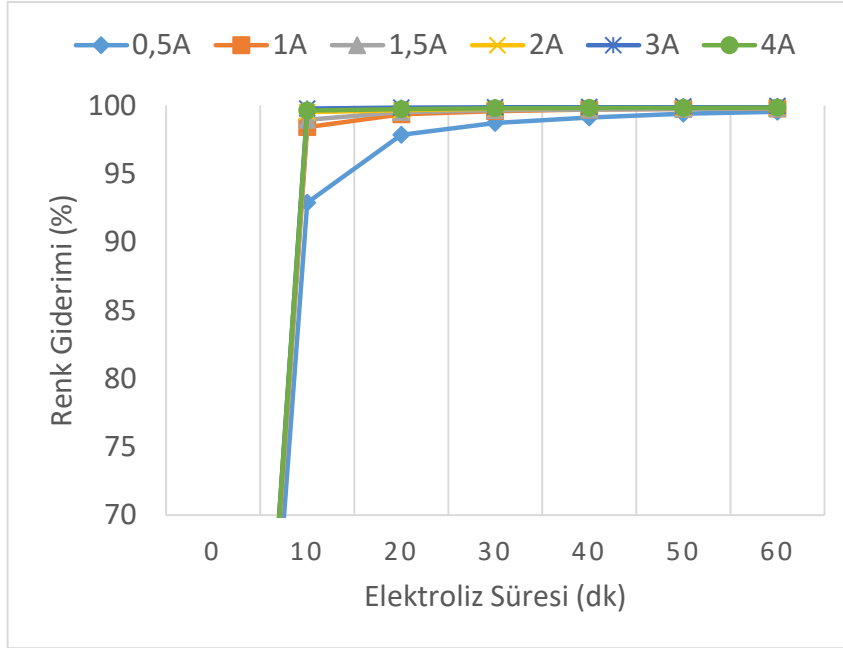
4.4. Metil Oranj Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Sonoelektrooksidasyon Prosesi İle Giderimi

Bu bölümde sonoelektrokimyasal oksidasyon prosesi ile metil oranj arıtımı araştırılmıştır. Bu kapsamda akım yoğunluğu, frekans ve uygulama süresi gibi parametrelerin artıma verimliliğine etkileri test edilmiştir.

4.4.1. Sonoelektrokimyasal Oksidasyon İle Metil Oranjın Arıtımında Akımın Etkisi

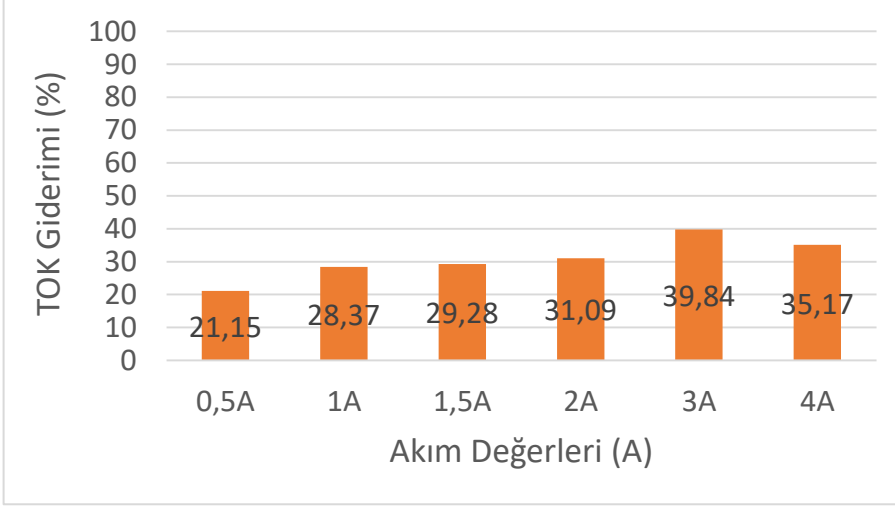
Sonoelektrokimyasal oksidasyon ile metil oranjın arıtımında akım şiddeti 0.5, 1, 1.5, 2, 3 ve 4 A değerlerine ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonoelektrokimyasal oksidasyon deneylerinde ultrases uygulaması 582 kHz frekans ve %80 genlikte yapılmıştır. 10 dk sonoelektrooksidasyon sonucunda 0.5, 1, 1.5, 2, 3 ve 4 amper akım şiddetlerinde MO giderim verimleri sırasıyla %93, % 98.4, %99, %99.5, %99.7 ve % 99.7 olarak tespit edilmiştir (Şekil 20). Sonoelektrokimyasal oksidasyon ile MO giderimi artımanın ilk 10 dakikasında gerçekleşmiştir. Akım şiddeti arttıkça renk giderimi artmış, ancak 1 A üzerinde

uygulanan akım değerlerinde renk giderim verimi değişmemiştir. Bu sonuçlara göre metil oranjın sonoelektrokimyasal arıtımında optimum akım şiddeti elektrokimyasal arıtmada olduğu gibi yine 1 A olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon ile kıyaslandığında sonoelektrokimyasal oksidasyon ile metil oranj gideriminde kısmi bir iyileştirme sağlanmıştır.



Şekil 20. Metil oranjın sonoelektrokimyasal oksidasyon ile arıtımında akımın etkisi (Başlangıç MO: 100mg/L MO, elektrolit: 2g/L NaCl)

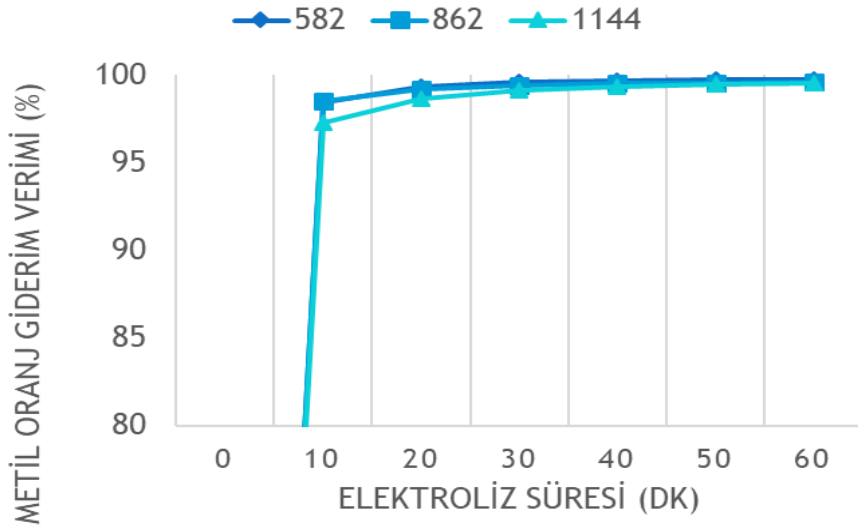
Metil oranj içerikli standart çözeltilerin sonoelektrokimyasal arıtımında elde edilen TOK giderimi Şekil 21’de sunulmuştur. Ultrases uygulaması 582 kHz ve %80 genlikte yürütülmüştür. Akım şiddeti 0.5, 1, 1.5, 2, 3, ve 4 A olarak uygulandığında, 60 dk sonunda TOK giderim verimleri sırasıyla %21.15, %28.37, %29.28, %31.09, %39.84 ve %35.17 olarak belirlenmiştir.



Şekil 21. Sonoelektrokimyasal oksidasyon ile TOK giderimine akımın etkisi (100 mg/L MO, 2 g/L NaCl)

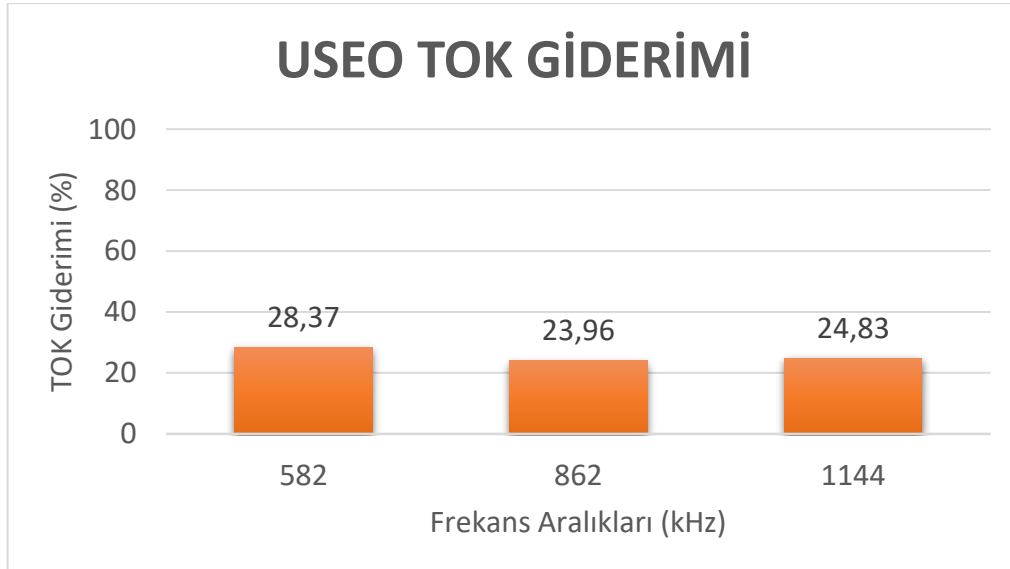
4.4.2. Sonoelektrokimyasal Oksidasyon İle MO Arıtımında Frekansın Etkisi

Frekansın metil oranj giderimi üzerinde etkisini incelemek amacıyla sonoelektrokimyasal oksidasyon deneyleri 582, 862 ve 1144 kHz frekanslarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 22’de her bir frekans için 60 dakikalık elektroliz süresi boyunca alınan örneklerin renk giderim yüzdeleri gösterilmiştir. Metil oranj giderimi ağırlıklı olarak arıtmanın başlangıcında gerçekleşmiş olup her bir frekans uygulaması için MO giderim oranı ilk 10 dakika sonunda %97’den daha yüksek çıkmıştır. Sadece ultrases arıtımı ile kıyaslandığında sonoelektrokimyasal oksidasyon ile MO giderim veriminin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ancak elektrokimyasal oksidasyon ile karşılaştırıldığında, sonoelektrokimyasal oksidasyon ile metil oranj gideriminin sınırlı oranda arttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 22. Sonoelektrokimyasal oksidasyon ile MO giderimine frekansın etkisi (Başlangıç MO: 100 mg/L, US genlik: %80, Akım: 1 A, elektrolit: 2g/L NaCl)

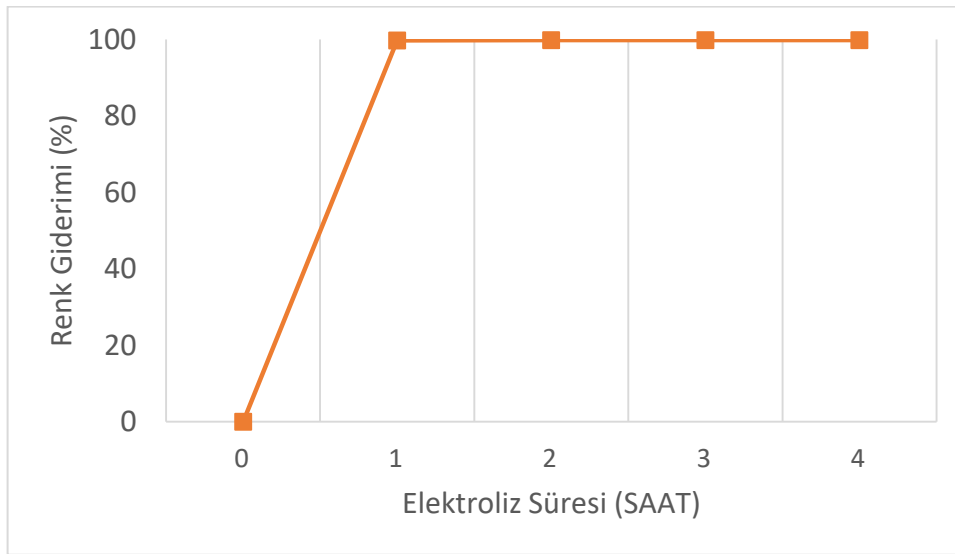
Şekil 23'te her bir frekans için 60 dakikalık elektroliz süresi sonunda alınan örneklerin TOK giderim yüzdeleri verilmiştir. Buna göre 60 dakikalık elektroliz süresi için TOK giderim verimi 582 kHz, 862 kHz ve 1144 kHz için sırasıyla; %28.37, %23.9 ve %24.8 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 23. Metil Oranj çözeltilerin sonoelektrokimyasal oksidasyon ile arıtımında TOK giderimine frekansın etkisi (Başlangıç MO: 100mg/L MO, US genlik: %80, Akım: 1 A, elektrolit: 2 g/L NaCl)

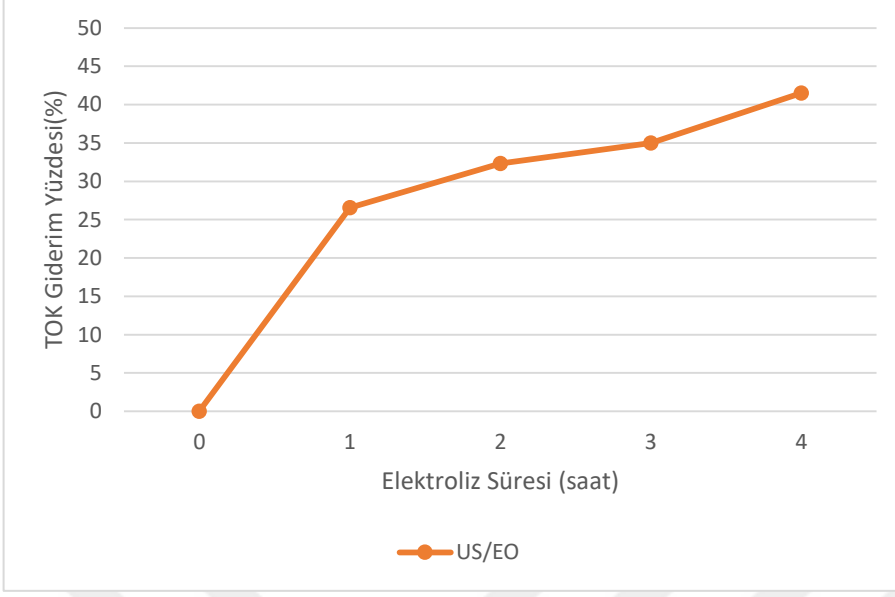
4.4.3. Sonoelektrokimyasal İle MO Arıtımında Proses Süresinin Etkisi

Elektroliz süresinin metil oranj giderimi üzerinde etkisini incelemek amacıyla 60, 120, 180 ve 240 dk elektroliz süreleri sonunda reaktörden örnekler alınarak renk ve TOK giderimleri araştırılmıştır. Ultrases 582 kHz ve elektrokimyasal arıtma 1 A'de eşli olarak çalıştırıldığında, 60, 120, 180 ve 240 dk proses süreleri sonunda %99 üzerinde renk giderimi elde edilmiştir (Şekil 24). Uygulama süresinin uzun tutulması renk gideriminde kayda değer bir iyileştirme sağlamamıştır. TOK giderimini artırmak için arıtma süresi uzun tutulmuştur.



Şekil 24. Metil oranjın sonoelektrokimyasal oksidasyon ile arıtımında sürenin etkisi (Başlangıç MO: 100mg/L, frekans: 582 kHz, US genlik: %80, elektrolit: 2g/L NaCl)

4 saatlik yapılan deneyler sonunda TOK için ayrıca örnekler alınmış ve IL-550 TOC-TN cihazında bu örnekler okutulmuştur. Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra giderim yüzdeleri belirlenmiştir. Şekil 25'te her 60 dakikada bir alınan örneklerin TOK giderim yüzdeleri verilmiştir. Buna göre 4 saatlik elektroliz süresi için TOK giderim verimi sırasıyla, 1 saat için %26.6 2 saat için %32.3, 3 saat için %35 ve 4 saat için %41.5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 25. USEO prosesinin zamana karşı metil oranj giderim oranı (100mg/L MO, %80 ultrasonik güç, 582kHz, 2g/L NaCl)

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç ve Öneriler

Tekstil endüstrisinde kullanılmakta olan azo boyar maddeler yüksek miktarda BOİ, KOİ ve AKM içeren atık suların oluşmasına neden olur. Yüksek oranda KOİ ve renk içeren bu atık sular içerisindeki çözülmüş oksijen miktarı azaltmakta ve arıtımı zorlaşmaktadır. Bu tip suların arıtımı için ileri arıtma prosesleri sıklıkla kullanılmaktadır. Son zamanlarda sıklıkla tercih edilen hibrit teknolojiler ile daha kısa sürelerde renk, TOK veya KOİ giderimleri elde edilmektedir. Bu amaç doğrultusunda metil oranj azo boyar maddesinin sonoelektrokimyasal arıtımı bu çalışma kapsamında araştırılmıştır.

Bu tezde sonoelektrokimyasal oksidasyon ile metil oranjın gideriminde frekansın, ultrasonik genliğin, elektrot tipinin, akımın, deney süresinin vb. parametrelerin etkileri test edilerek bu parametreler için optimum değerler belirlenmiştir. Ultrases, elektrokimyasal ve sono-elektrokimyasal arıtma proseslerinin metil oranj arıtımındaki etkinlikleri renk , TOK ve KOİ giderimlerine bağlı olarak değerlendirilmiştir.

Elektrokimyasal oksidasyon ile azo boyar maddelerin arıtımı literatürde kapsamlı olarak araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda paslanmaz çelik, demir, alüminyum, metal oksitler, karbon grafit vb. pek çok farklı tip elektrotlar kullanılmıştır. Bu araştırma kapsamında öncelikli olarak demir, paslanmaz çelik, karbon grafit, demir/karbon grafit ve rutenyum iridyum kaplı elektrot/titanyum elektrotlar metil oranjın elektrokimyasal arıtımında test edilmiştir. Farklı tip elektrotların test edildiği deneysel çalışmalar kapsamında en yüksek metil oranj giderimi (%99.8) rutenyum iridyum kaplı titanyum (Ru-İr-Ti) elektrot ile elde edilmiştir. Rutenyum iridyum kaplı titanyum elektrotların kullanıldığı durumda metil oranj giderimi ilk 10 dk içerisinde %90 üzerinde gerçekleşmiştir. Diğerleri ile kıyaslandığında daha yüksek oranda renk giderimi sağlanması ve aynı zamanda yüksek mukavemete ve korozyon direncine sahip olması nedeniyle araştırma kapsamında yürütülen tüm elektrokimyasal ve sonoelektrokimyasal arıtma deneylerinde rutenyum iridyum kaplı titanyum/titanyum elektrot çifti kullanılmıştır.

Araştırmanın ikinci aşamasında metil oranjin Ru-İr-Ti/Ti elektrot çiftinin kullanıldığı elektrooksidasyon ile arıtımında akım şiddeti ve elektroliz süresinin renk giderimine etkileri test edilmiştir. Bir saat süreyle çalıştırılan elektrooksidasyon prosesinde metil or 1 saatlik yapılan deney sonucunda ilk 10.dakikada %90 üzerinde renk açılması gözlemlenmiştir. 0.5 A, 1 A, 1.5 A, 2 A, 3 A ve 4 A akım şiddetlerinde gerçekleştirilen elektrooksidasyon işlemlerinin tümünde %99'un üzerinde renk giderimi sağlanmıştır. Bahsi geçen akım şiddetlerinde gerçekleştirilen elektrooksidasyon sonucunda sırasıyla %21.22, %33.13, %31.09, %30.56, %37.17 ve %30.65 oranlarında TOK giderimi elde edilmiştir. En yüksek TOK giderimi 3 amperde gerçekleşmiştir, ancak enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde optimum akım yoğunluğunun 1 A olduğu sonucuna varılmıştır. 1 A akımda yürütülen deneysel çalışmalarda KOİ giderim verimi %58.7 olarak belirlenmiştir. Elektrooksidasyon ile metil oranjin arıtımında 1, 2, 3 ve 4 saat sonunda renk giderimi neredeyse tüm zaman dilimlerinde %100 oranında gerçekleşirken, TOK giderimleri ancak sırasıyla %25, %28.5, %27 ve %38 oranlarında gerçekleşmiştir. Arıtma süresinin 4 saate çıkarılması TOK gideriminde kayda değer bir iyileştirme sağlamamıştır, bu nedenle elektrokimyasal arıtma süresi 1 saat ile sınırlandırılmıştır. Sonuç olarak elektrooksidasyon prosesi ile renk, TOK ve KOİ'de giderim verimleri sırası ile; %99, %25 ve %58.7 şeklinde hesaplanmıştır.

Araştırmanın üçüncü safhasında yüksek frekanslı ultrasonik sistem metil oranjin arıtımında test edilmiştir. Ultrasonik arıtma 582 kHz, 862 kHz ve 1144 kHz frekanslarda uygulandığında 60 dakika sonunda sırasıyla %24, %15 ve %18.2 oranlarında renk giderimi elde edilmiştir. Frekans arttıkça renk giderimi azalmıştır. Ultrases ile metil oranjin arıtımında kayda değer oranda bir TOK veya KOİ giderimi sağlanamamıştır. Sonuç olarak sadece ultrasesle 582 kHz frekansta %24 oranında renk, < %1 TOK ve %10 civarında bir KOİ giderimi elde edilmiştir.

Çalışmanın son bölümünde ultrases ve elektrokimyasal proseslerin birleşiminden oluşan sonoelektrokimyasal oksidasyon ile metil oranjin arıtımı araştırılmıştır. Sono-elektrooksidasyon ile metil oranjin arıtımında akım şiddeti, frekans ve elektroliz süresi gibi parametrelerinin renk ve TOK giderimine etkileri incelenmiştir. Arıtmanın ilk 10 dakikasında %90 üzerinde bir renk giderimi sağlanmıştır. Rutenyum-iridyum kaplı titanyum elektrotların kullanıldığı yüksek frekanslı sonoelektroksidasyon prosesi ile metil oranjin

arıtımında optimum akım şiddeti 1 A olarak belirlenmiştir. Söz konusu hibrit arıtma sistemi ile %99 üzerinde renk, %72 oranında KOİ ve %30 civarında TOK giderimleri elde edilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon ile kıyaslandığında, sonoelektrokimyasal oksidasyon prosesi ile metil oranj çözeltilerinde renk giderimi daha kısa sürelerde gerçekleşmiştir. Ancak TOK giderimi açısından değerlendirildiğinde, bu proseslerin arıtma performansları arasında önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir. Sono-elektrooksidasyon ile metil oranjin arıtımında ultrasonik frekansın renk ve TOK giderimlerine etkileri araştırılmış ve yüksek frekanslarda arıtma veriminin bir miktar azaldığı belirlenmiştir. Yüksek frekanslarda ultrasonik ses dalgalarının darbeleri fiziksel etkileri zayıfladığı için elektrot yüzeylerinde oluşturdukları katalitik etkiler azalmaktadır. Diğer taraftan yüksek frekanslarda su içerisinde daha fazla sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşmakta ve bu kabarcıkların elektrot yüzeyleri üzerinde patlaması ile oluşan kimyasal etkiler sonucunda bir verim artışı söz konusu olabilir. Ancak araştırmanın temel hipotezlerinden birini oluşturan bu katalitik etki bu çalışmada test edilen sonoelektrokimyasal proses için gözlemlenmemiştir. Farklı tip reaktör tasarımı veya elektrotların kullanılması ile yüksek frekanslı ultrasesin elektrokimyasal oksidasyon prosesi üzerindeki etkinliği artırılabilir. Bu kapsamda ultrases dalgalarının hem anot hem de kato elektrotlara etkin bir şekilde nüfuz edebileceği bir reaktör tasarımı arıtma verimini iyileştirebilir. Ayrıca ultrasesin fiziksel ve kimyasal etkileri korosif özelliği yüksek olan metal elektrotlarda (demir, magnezyum, alüminyum vb.) daha belirgin bir şekilde görülebilir. Bu kapsamda yapılacak yeni araştırmalar ile sonoelektrokimyasal arıtma prosesinin su ve atıksu arıtımındaki performansı iyileştirilebilir.

Son olarak, söz konusu sonoelektrokimyasal arıtma prosesinin su veya atıksu arıtımında ön arıtma amaçlı kullanılabilirliği bu araştırma kapsamında tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır. Arıtma öncesi ve sonrası BOİ₅ ve KOİ konsantrasyonları ölçülerek BOİ₅/KOİ oranı tespit edilmeli ve arıtma sonrası bu oranda gözlemlenen değişime göre prosesin ön arıtma amaçlı kullanılabilirliği test edilmelidir.

KAYNAKÇA

- Abid, T., Malik, S. N., Hussain, N., Siddique, M., Mahmood, Q., Hussain, I., Mateen, F., Ahmed, Z., Shaukat, S. F. ve Farooq R. (2013). "Electrolyte Assisted Sono-Electrochemical Decomposition of Reactive Red 195". *J. Chem. Soc. Pakistan*, 35(2), 378-385.
- Abuzaid, N. S., Bukhari, A. A. ve Al-Hamouz, Z. M. (1998). "Removal of bentonite causing turbidity by electro-coagulation". *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 33(7), 1341-1358.
- Abuzaid, N. S., Al-Hamouz, Z., Bukhari, A. A. ve Essa, M. H. (1999). "Electrochemical treatment of nitrite using stainless steel electrodes". *Water, Air, and Soil Pollution*, 109, 429-442.
- Adewuyi, Y. G. (2001). "Sonochemistry: environmental science and engineering applications". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4681-4715.
- Ahmad, A. A. ve Hameed, B. H. (2009). "Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon". *Journal of hazardous materials*, 172(2-3), 1538-1543.
- Alacahan, Ö. F. (2017). Ultrases Destekli Elektrokimyasal Metod İle Sulu Çözeltilerdeki İlaç Kalıntı Maddesi. Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi. Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Alomari, A. A. (2020). "Ultrasound-assisted Extraction of Phenolic, Flavonoid and Antioxidant Compounds from *Dodonaea viscosa* and Its Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Aqueous Extract". *Oriental Journal of Chemistry*, 36(1), 179-188.
- Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N. ve Hecini, M. (2015). "Development of an integrated electro-coagulation–flotation for semiconductor wastewater treatment". *Desalination and Water Treatment*, 55(6), 1422-1432.
- Backhurst, J. R., Coulson, J. M., Goodridge, F., Plimley, R. E. ve Fleischmann, M. (1969). "A preliminary investigation of fluidized bed electrodes". *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (11), 1600.

- Bali, U. ve Karagözoğlu, B. (2007). "Performance comparison of fenton process, ferric coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) system for decolourisation of remazol turquoise blue G-133". *Dyes and Pigments*, 74(1), 73–80.
- Basha, C. A., Soloman, P., Velan, M., Miranda, L. R., Balasubramanian, N. ve Siva, R. (2010). "Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent". *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 154-164.
- Basha, C. A., Sendhil, J., Selvakumar, K., Muniswaran, P. ve Lee, C. W. (2012). "Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems". *Desalination*, 285, 188-197.
- Başer, İ. ve İnancıcı, Y. (1990). *Boyarmadde kimyası*. Marmara Üniversitesi: İstanbul.
- Belkacem, M., Khodir, M. ve Abdelkrim, S. (2008). "Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique". *Desalination*, 228(1-3), 245-254.
- Benkhaya, S., Cherkaoui, O., Assouag, M., Mrabet, S., Rafik, M. ve Harfi, A. E. L. (2016). "Synthesis of a new asymmetric composite membrane with bi-component collodion: application in the ultra filtration of baths of reagent dyes of fabric rinsing/padding". *J. Mater. Environ. Sci*, 7(12), 4556-4569.
- Benkhaya, S., Mrabet, S. ve Harfi, A. E. (2020). "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes". *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
- Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A. ve El Harfi, A. (2019). "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs". *Heliyon*, 5(11), E02711.
- Boudenne, J., Cerclier, O., Galea, J. ve Vlist, E. (1996). "Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode". *Applied Catalysis A: General*, 143(2), 185-202.
- Brillas, E., Mur, E. ve Casado, J. (1996). "Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode". *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3), L49.

- Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sánchez, L., Peral, J., Domènech, X. ve Casado, J. (1998). "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes". *Applied Catalysis B: Environmental*, 16(1), 31-42.
- Brillas, E., Sauleda, R. ve Casado, J. (1997). "Peroxi-coagulation of aniline in acidic medium using an oxygen diffusion cathode". *Journal of The Electrochemical Society*, 144(7), 2374.
- Brüschweiler, B. J., Küng, S., Bürgi, D., Muralt, L. ve Nyfeler, E. (2014). "Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles". *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 69(2), 263-272.
- Brüschweiler, B. J. ve Merlot, C. (2017). "Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet". *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 88, 214-226.
- Burns, S. E., Yiacoumi, S. ve Tsouris, C. (1997). "Microbubble generation for environmental and industrial separations. Bubble size measurement in electroflotation". *Separation and Purification Technology*, 11(3), 221-232.
- Cabeza, A., Urtiaga, A., Rivero, M. J. ve Ortiz, I. (2007). "Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation". *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 715-719.
- Chen, X., Chen, G. ve Yue, P. L. (2000). "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation". *Separation and Purification Technology*, 19(1-2), 65-76.
- Chen, X., Deng, Q., Lin, S., Du, C., Zhao, S., Hu, Y., Yang, Z., Lyu, Y. ve Han, J. (2017). "A new approach for risk assessment of aggregate dermal exposure to banned azo dyes in textiles". *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 91, 173-178.
- Chi, Z., Wang, Z., Liu, Y. ve Yang, G. (2018). "Preparation of organosolv lignin-stabilized nano zero-valent iron and its application as granular electrode in the tertiary treatment of pulp and paper wastewater". *Chemical Engineering Journal*, 331, 317-325.

- Chou, W. L. (2010). "Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation". *Hazardous Materials*, 177(1-3), 842-850.
- Chowdhury, P. ve Viraraghavan, T. (2009). "Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review". *Science of The Total Environment*, 407(8), 2474-2492.
- Chung, K. T. ve Stevens Jr, S. E. (1993). "Degradation azo dyes by environmental microorganisms and helminths". *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 12(11), 2121-2132.
- Cornejo, O. M., Murrieta, M. F., Castañeda, L. F. ve Nava, J. L. (2020). "Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: a critical review". *Electrochimica Acta*, 331, 135373.
- Damle, A. J. ve Shukla, S. R. (2010). "Production of laccase from *coriolusversicolor* and its application in dye decolorization in combination with UV/ H₂O₂ technique". *Clean-Soil Air Water*, 38(7), 663–669.
- Demirçalı, A., Karıcı, F., Avinc, O., Kahrıman, A. U., Gedik, G. ve Bakan, E. (2019). "The synthesis, characterization and investigation of absorption properties of disperse disazo dyes containing pyrazole and isoxazole". *Journal of Molecular Structure*, 1181, 8-13.
- Demmin, T. R. ve Uhrich, K. D. (1988). "Improving carpet wastewater treatment". *Andco Environmental Processes Inc*, Amherst, New York.
- Doğan, D. ve Türkdemir, H. (2005). "Electrochemical oxidation of textile dye indigo". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80(8), 916-923.
- Drijvers, D., De Baets, R., De Visscher, A. D. ve Van Langenhove, H. (1996). "Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates". *Ultrasonics Sonochemistry*, 3(2), 83-90.

- Droguett, T., Gomez, J. M., Gabaldon, M. G., Ortega, E., Mestre, S., Cifuentes, G. ve Herranz, V.P. (2020). "Electrochemical degradation of Reactive Black 5 using two-different reactor configuration". *Scientific Reports*, 10(1), 4482.
- Duan, X., Zhao, C., Liu, W., Zhao, X. ve Chang, L. (2017). "Fabrication of a novel PbO₂ electrode with a graphene nanosheet interlayer for electrochemical oxidation of 2-chlorophenol". *Electrochimica Acta*, 240, 424-436.
- Farmer, J. C., Wang, F. T., Hawley-Fedder, R. A., Lewis, P. R., Summers, L. J. ve Foiles, L. (1992). "Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver (II)". *Journal of the Electrochemical Society*, 139(3), 654.
- Ferreira, E. S., Hulme, A. N., McNab, H. ve Quye, A. (2004). "The natural constituents of historical textile dyes". *Chemical Society Reviews*, 33(6), 329-336.
- Finkbeiner, P., Franke, M., Anschuetz, F., Ignaszak, A., Stelter, M. ve Braeutigam, P. (2015). "Sonoelectrochemical degradation of the anti-inflammatory drug diclofenac in water". *Chemical Engineering Journal*, 273, 214-222.
- Forgacs, E., Cserhádi, T. ve Oros, G. (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environment International*, 30(7), 953-971.
- Fukui, Y. ve Yuu, S. (1985). "Removal of colloidal particles in electroflotation". *AIChE journal*, 31(2), 201-208.
- Gattrell, M. ve Kirk, D. W. (1990). "The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68(6), 997-1003.
- Gendel, Y. ve Lahav, O. (2010). "A new approach to increasing the efficiency of low-pH Fe-electrocoagulation applications". *Hazardous Materials*, 183(1-3), 596-601.
- Ghiyasiyan-Arani, M., Masjedi-Arani, M. ve Salavati-Niasari, M. (2016). "Facile synthesis, characterization and optical properties of copper vanadate nanostructures for enhanced photocatalytic activity". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 4871-4878.

- Guohua, C. (2004). "Electrochemical technologies in wastewater treatment". *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.
- Gupta, V. K. (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review". *Journal of environmental management*, 90 (8), 2313-2342.
- Gümüş, D. (2007). Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi İle Fenol Ve 4-Klorofenol Giderimi. Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Gürses, A., Açıkıldız, M., Güneş, K. ve Gürses, M. S. (2016). "Classification of Dye and Pigments". *Dyes and Pigments* , 31-45.
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P. ve Naja, J. (2017). "Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches". *Desalination*, 404, 1-21.
- Hassan, M. M. ve Carr, C. M. (2018). "A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents". *Chemosphere*, 209, 201-219.
- Hassan, S. S., Awwad, N. S. ve Aboterika, A. H. (2009). "Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement". *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 949-999.
- He, P., Wang, L., Xue, J. ve Cao, Z. (2010). "Electrolytic treatment of methyl orange in aqueous solution using three-dimensional electrode reactor coupling ultrasonics". *Environmental technology*, 31(4), 417-422.
- Hihara, T., Okada, Y. ve Morita, Z. (2002). "Photo-oxidation and -reduction of vat dyes on water-swollen cellulose and their lightfastness on dry cellulose". *Dyes and Pigments*, 53(2), 153-177.
- Hofseth, C. S. ve Chapman, T. W. (1999). "Electrochemical destruction of dilute cyanide by copper-catalyzed oxidation in a flow-through porous electrode". *Journal of The Electrochemical Society*, 146(1), 199-207.
- Holme, I. (2006). "Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy". *Coloration Technology*, 122(5), 235-251.

- İnce, N. H., Tezcanlı, G., Belen, R. K. ve Apikyan, İ. G. (2001). "Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications". *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(3), 167-176.
- Jalandoni-Buan, A. C., Decena-Soliven, A. L. A., Cao, E. P., Barraquio, V. L. ve Barraquio, W. L. (2010). "Characterization and identification of Congo red decolorizing bacteria from monocultures and consortia". *Philippine Journal of Science*, 139(1), 71-78.
- Juang, R. S., Tseng, R. L., Wu, F. C. ve Lin, S. J. (2008). "Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for color removal from aqueous solutions". *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 31(2), 325-338.
- Kama, B. (2019). Tekstil Atıksularının Ti/Ru-Ir Elektrot Kullanılarak Elektrooksidasyon İle Arıtımı. Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Sakarya
- Kantaş, Y. (2007). Effect Of Ultrasound On Drying Rate of Selected Produce. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Middle East Technical University, Natural and Applied Sciences, Ankara
- Ken, D. S. ve Sinha, A. (2021). "Dimensionally stable anode (Ti/RuO₂) mediated electro oxidation and multi-response optimization study for remediation of coke-oven wastewater". *Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 105025.
- Khandegar, V. ve Saroha, A. K. (2013). "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review". *Journal of Environmental Management*, 128, 949-963.
- Khosla, N. K., Venkatachalam, S. ve Somasundaran, P. (1991). "Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation". *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(11), 986-990.
- Kobyas, M., Can, O. T. ve Bayramođlu, M. (2003). "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes". *Hazardous Materials*, 100(1-3), 163-178.
- Kobyas, M., Őenturk, E. ve Bayramođlu, M. (2006). "Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation". *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 172-176.

- Kocaer, F. O. ve Alkan, U. (2002). "Boyar Madde İçeren Atık Sularının Arıtım Alternatifleri". *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55.
- Kong, Y., Wang, Z. I., Wang, Y., Yuan, J. ve Chen, Z. (2011). "Degradation of methyl orange in artificial wastewater through electrochemical oxidation using exfoliated graphite electrode". *New Carbon Materials*, 26(6), 459-464.
- Kovatcheva, V. K. ve Parlapanski, M. D. (1999). "Sono-electrocoagulation of iron hydroxides". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 149(1-3), 603-608.
- Krstić, V. ve Pešovski, B. (2019). "Reviews the research on some dimensionally stable anodes (DSA) based on titanium". *Hydrometallurgy*, 185, 71-75.
- Krstić, V. ve Pešovski, B. (2021). "Novel multifunctional two layer catalytic activated titanium electrodes for various technological and environmental processes". *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103101.
- Kuhn, A. T. (1971). "Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluents streams—a literature review". *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 21(2), 29-34.
- Kumari, S. ve Kumar, R. N. (2021). "River water treatment using electrocoagulation for removal of acetaminophen and natural organic matter". *Chemosphere*, 273, 128571.
- Landolt, D., Raul Acosta, R. H. ve Tobias, C. W. (1970). "An optical study of cathodic hydrogen evolution in high rate electrolysis". *The Electrochemical Society*, 117(6), 839.
- Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A. M. (1993). "Photochemical processes for water treatment". *Chemical reviews*, 93(2), 671-698.
- Li, G., Wang, Y. H. ve Chen, Q. Y. (2013). "Influence of fluoride-doped tin oxide interlayer on Ni-Sb-SnO₂/Ti electrodes". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, 1303-1309.

- Li, H., Qian, H. F. ve Feng, G. (2019). "Diversity-oriented synthesis of azo disperse dyes with improved fastness properties via employing Ugi four-component reaction". *Dyes and Pigments*, 165, 415-420.
- Lin, S. H. ve Peng, C. F. (1996). "Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge". *Water Research*, 30(3), 587-592.
- Lin, S. H. ve Lin, C. S. (1998). "Reclamation of wastewater effluent from a chemical fiber plant". *Desalination*, 120(3), 185-195.
- Liu, C. H., Wu, J. S., Chiu, H. C., Suen, S. Y. ve Chu, K. H. (2007). "Removal of Anionic Reactive Dyes from Water Using Anion Exchange Membranes as Adsorbers". *Water Research*, 41(7), 1491-1500.
- Liu, Z., Wang, F., Li, Y., Xu, T. ve Zhu, S. (2011). "Continuous electrochemical oxidation of methyl orange wastewater using a three-dimensional electrode reactor". *Journal of Environmental Sciences*, 23 70-73.
- Mahmoud, D. K., Salleh, M. A., Karim, W. A., Idris, A. ve Abidin, Z. Z. (2012). "Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". *Chemical Engineering Journal*, 181, 449-457.
- Man, S., Bao, H., Yang, H., Xu, K., Li, A., Xie, Jian, Y., Yang, W., Mo, Z. ve Li, X. (2021). "Preparation and characterization of Nano-SiC doped PbO₂ electrode for degradation of toluene diamine". *Journal of Alloys and Compounds*, 859, 157884.
- Meas, Y., Ramirez, J. A., Villalon, M. A. ve Chapman, T. W. (2010). "Industrial wastewaters treated by electrocoagulation". *Electrochimica Acta*, 55(27), 8165-8171.
- Mei, R., Wei, Q., Zhu, C., Ye, W., Zhou, B., Ma, L., Yu, Z. ve Zhou, K. (2019). "3D macroporous boron-doped diamond electrode with interconnected liquid flow channels: a high- efficiency electrochemical degradation of RB-19 dye wastewater under low current". *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 420-427.
- Merzouk, B., Madani, K. ve Sekki, A. (2010). "Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies". *Desalination*, 250(2), 573-577.

- Miladinova, P. M., Vaseva, R. K., & Lukanova, V. R. (2016). "On the synthesis and application of some mono-and dis-azo acid dyes". *J. Chem. Technol. Metall*, 51(3), 249-256.
- Mohtashami, R. ve Shang, J. Q. (2019). "Electroflotation for Treatment of Industrial Wastewaters: A Focused Review". *Environmental processes*, 6(2), 325-353.
- Moraes, S. G., Freire, R. S. ve Durán, N. (2000). "Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes". *Chemosphere*, 40(4), 369-373.
- Mortazavi-Derazkola, S., Salavati-Niasari, M., Amiri, O. ve Abbasi, A. (2017). "Fabrication and characterization of Fe₃O₄@ SiO₂@ TiO₂@ Ho nanostructures as a novel and highly efficient photocatalyst for degradation of organic pollution". *Journal of energy chemistry*, 26(1), 17-23.
- Mota, I. d., Castro, J. A., Casqueira, R. ve Junior, A. G. (2015). "Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals". *Materials Research and Technology*, 4(2), 109-113.
- Muthukumar, M. ve Selvakumar, N. (2006). "Decolouration of acid dye effluent with ozone: effect of pH, salt concentration and treatment time". *Coloration Technology*, 21(1), 7-12.
- Nabi, R., Torabian, A., Ehsani, H. ve Razmkhah, N. (2007). "Evaluation of Industrial Dyeing Wastewater Treatment With Coagulants and Polyelectrolyte As a Coagulant Aid". *Environmental Health Science and Engineering*, 4(1), 29-36.
- Namal, O. Ö. (2017). "Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması". *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 388-396.
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. ve Grandi, F. (1996). "Electrochemical treatment of textile wastewater". *Water Sci. Technol.*, 34(11), 17-24.
- Navarro, P., Pellicer, J.A., Gomez-Lopez, V.M. (2019). "Degradation of azo dye by an UV/H₂O₂ advanced oxidation process using an amalgam lamp". *Water and Environment Journal*, 33 (3), 476-483.

- Ngah, W. S., Ariff, N. F., Hashim, A. ve Hanafiah, M. A. (2010). "Malachite Green Adsorption onto Chitosan Coated Bentonite Beads: Isotherms, Kinetics and Mechanism". *Clean-Soil,Air,Water*, 38(4), 394-400.
- Nguyen, T. A. ve Juang, R. S. (2013). "Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review". *Chemical Engineering Journal*, 219, 109-117.
- Ögütveren, Ü. B., Gönen, N., & Koparal, S. (1992). "Removal of dye stuffs from waste water: Electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode". *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 27(5), 1237-1247.
- Ögütveren, Ü. B. ve Koparal, S. (2008). "Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment". *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 32(9-10), 2507-2520.
- Özmez, C. (2020). Reaktif Blue 222 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ve ultraseselektrokoagülasyon yöntemlerini kullanarak gideriminin incelenmesi. Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir
- Özyonar, F., Gökkuş, Ö. ve Sabuni, M. (2020). "Removal of disperse and reactive dyes from aqueous solutions using ultrasound-assisted electrocoagulation". *Chemosphere*, 258, 127325.
- Pagga, U. ve Brown, D. (1986). "The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests". *Chemosphere*, 15(4), 479-491.
- Pan, G., Jing, X., Ding, X., Shen, Y., Xu, S. ve Miao, W. (2019). "Synergistic effects of photocatalytic and electrocatalytic oxidation based on a three-dimensional electrode reactor toward degradation of dyes in wastewater". *Journal of Alloys and Compounds*, 809, 151749.
- Pang, Y. L. ve Abdullah, A. Z. (2013). "Current Status of Textile Industry Wastewater Management and Research Progress in Malaysia: A Review". *Clean-Soil, Air, Water*, 41(8), 751-764.
- Paździor, K., Bilińska, L. ve Ledakowicz, S. (2018). "A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment". *Chemical Engineering Journal*, 376, 1385- 8947.

- Perfil'eva, A. V., Brodskii, V. A., Il'in, V. I., & Kolesnikov, V. A. (2016). "Effect of the composition of the medium and electroflotation processing parameters on extraction efficiency of chromium (III) dispersed phase from aqueous solutions". *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89, 388-393.
- Peters, D. (1996). "Ultrasound in materials chemistry". *Journal of Materials Chemistry*, 6(10), 1605-1618
- Petrier, C., Lamy, M. F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V. ve Gondrexon, N. (1994). "Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz". *The Journal of Physical Chemistry*, 98(41), 10514-10520.
- Petrier, C., Jiang, Y., & Lamy, M. F. (1998). "Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives". *Environmental science & technology*, 32(9), 1316-1318.
- Polcaro, A. ve Palmas, S. (1997). "Electrochemical oxidation of chlorophenols". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(5), 1791–1798.
- Polcaro, A. M., Palmas, S., Renoldi, F. ve Mascia, M. (1999). "On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ Anodes in Electrochemical Degradation of 2-Chlorophenol for Wastewater Treatment". *J. Appl. Electrochem*, 29, 147-151.
- Poon, C. P. (1997). "Electroflotation for groundwater decontamination". *Hazardous Materials*, 55(1-3), 159-170.
- Price, G. J. (1992). "Introduction to sonochemistry". *Special Publication-Royal Society of Chemistry*, 116, 1-1.
- Qiao, J. ve Xiong, Y. (2021). "Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants". *Water Process Engineering*, 44, 102308.
- Qiu, J., Tang, B., Ju, B., Zhang, S. ve Jin, X. (2020). "Clean synthesis of disperse azo dyes based on peculiar stable 2,6-dibromo-4-nitrophenyl diazonium sulfate". *Dyes and Pigments*, 173, 107920.

- Rajalo, G. ve Petrovskaya, T. (1996). "Selective Electrochemical Oxidation of Sulphides in Tannery Wastewater". *Environmental Technology*, 17, 605-612.
- Rauf, M. A. ve Hisaindee, S. (2013). "Studies on solvatochromic behavior of dyes using spectral techniques". *Journal of Molecular Structure*, 1042, 45-56.
- Regonini, D., Dent, A. C., Bowen, C. R., Pennock, S. R. ve Taylor, J. (2011). "Impedance spectroscopy analysis of TiO_{2n-1} Magnéli phases". *Materials Letters*, 65(23-24), 3590-3592.
- Ren, Y. Z., Wu, Z. L., Franke, M., Braeutigam, P., Ondruschka, B., Comeskey, D. J. ve King, P. M. (2013). "Sonochemical degradation of phenol in aqueous solutions". *Ultrasonics sonochemistry*, 20(2), 715-721.
- Renk, R. R. (1988). "Electrocoagulation of tar sand and oil shale wastewaters". *Energy progress*, 8(4), 205-208.
- Riaz, S., Navaid, F. A., Choudhary, M. I. ve Jabbar, A. (2019). "Synthesis, characterization, solvatochromic study, and application of new heterocyclic monoazo acid dyes". *Journal of Molecular Liquids*, 287, 110917.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P. (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255.
- Sarkar, S., Banerjee, A., Chakraborty, N., Soren, K., Chakraborty, P. ve Bandopadhyay, R. (2020). "Structural-functional analyses of textile dye degrading azoreductase, laccase and peroxidase: A comparative in silico study". *Electronic Journal of Biotechnology*, 43, 48-54.
- Semião, M. A., Haminiuk, C. W. ve Maciel, G. M. (2020). "Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160". *Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103617.
- Shamey, R. (2009). "12 - Improving the colouration/dyeability of polyolefin fibres". *Polyolefin Fibres*, 363-397.
- Sharma, J., Sharma, S. ve Soni, V. (2021). "Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review". *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101802.

- Shen, F., Chen, X., Gao, P. ve Chen, G. (2003). "Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater". *Chemical Engineering Science*, 58(3-6), 987-993.
- Shi, H., Wang, Q., Ni, J., Xu, Y., Song, N. ve Gao, M. (2020). "Highly efficient removal of amoxicillin from water by three-dimensional electrode system within granular activated carbon as particle electrode". *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101656.
- Shi, L., Xu, F., Gao, J., Yuen, M., Sun, S., Xu, J., Jia, K. ve Zuo, D. (2020). "Nanostructured boron-doped diamond electrode for degradation of the simulation wastewater of phenol". *Diamond and Related Materials*, 190, 108098.
- Shinde, S. ve Sekar, N. (2019). "Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinolone based red emitting acid azo dyes". *Dyes and Pigments*, 168, 12-27.
- Siddique, M., Farooq, R., Khan, Z. M., Khan, Z. ve Shaukat, S. (2011). "Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor". *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1), 190-196.
- Soleimani-Gorgani, A. ve Taylor, J. A. (2006). "Dyeing of nylon with reactive dyes. Part 1. The effect of changes in dye structure on the dyeing of nylon with reactive dyes." *Dyes and pigments*, 68(2-3), 109-117.
- Soloman, P. A., Basha, C. A., Velan, M., Ramamurthi, V., Koteeswaran, K. ve Balasubramanian, N. (2009). "Electrochemical degradation of Remazol Black B dye effluent". *Clean-Soil Air Water*, 37(11), 889–900.
- Somayajula, A., Asaithambi, P., Susree, M. ve Matheswaran, M. (2012). "Sonochemical oxidation for decolorization of Reactive Red 195". *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 803-811.
- Steter, J. R., Barros, W. R., Lanza, M. R. ve Motheo, A. J. (2014). "Electrochemical and sonochemical processes applied to amaranth dye degradation". *Chemosphere*, 117, 200-207.
- Stucki, S., Baumann, H., Christen, H. J. ve Kötzt, R. (1987). "Performance of a pressurized electrochemical ozone generator". *Journal of Applied Electrochemistry*, 17(4), 773-778.

- Sun, W., Sun, Y., Shah, K. J., Zheng, H. ve Ma, B. (2019). "Electrochemical degradation of oxytetracycline by Ti-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ three-dimensional electrodes". *Journal of Environmental Management*, 241, 22-31.
- Suslick, K. S. (1989). "The chemical effects of ultrasound". *Scientific American*, 260(2), 80-87.
- Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J. ve Zilio-Grandi, F. (1994). "Application of electrochemical processes for tannery wastewater treatment". *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 62, 111-117.
- Szynkarczuk, J., Kan, J., Hassan, T. A. ve Donini, J. C. (1994). "Electrochemical coagulation of clay suspensions". *Clays and clay minerals*, 42(6), 667-673.
- Tahir, M. A., Bhatti, H. N. ve Iqbal, M. (2016). "Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies". *Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 2431-2439.
- Tarkwa, J.B., Oturan, N., Acayanka, E., Laminsi, S., Oturan, M.A. (2019). "Photo-fenton oxidation of Orange G azo dye: process optimization and mineralization mechanism". *Environmental Chemistry Letters*, 17, 473-479.
- Tezcanli-Guyer, G. ve Ince, N. H. (2003). "Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound". *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(4-5), 235-240.
- Thinakaran, N., Baskaralingam, P., ThiruvengadaRavi, K. V., Panneerselvam, P. ve Sinavesan, S. (2008). "Adsorptive removal of acid blue 15: equilibrium and kinetic study". *Clean - Soil, Air, Water*, 36(9), 798-804.
- Turro, E., Giannis, A., Cossu, R., Gidarakos, E., Mantzavinos, D. ve Katsaounis, A. (2011). "Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes". *Hazardous Materials*, 190(1-3), 460-465.
- Ukundimana, Z., Omwene, P., Gengec, E., Can, O. ve Kobya, M. (2018). "Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: effects of BDD, Pt and DSA anode types". *Electrochimica Acta*, 286, 252-263.
- Vajnhandl, S. ve Marechal, A. M. (2005). "Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes". *Dyes and Pigments*, 65(2), 89-101.

- Vajnhandl, S. ve Marechal, A. M. (2007). "Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5". *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 329-335.
- Verma, A. K., Dash, R. R. ve Bhunia, P. (2012). "A Review on Chemical Coagulation/Flocculation Technologies for Removal of Colour from Textile Wastewaters". *Environmental Management*, 93(1), 154-168.
- Verma, S. K., Khandegar, V. ve Saroha, S. K. (2013). "Removal of chromium from electroplating industry effluent using electrocoagulation". *Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 17(2), 146–152.
- Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S., ve Gjessing, E. T. (1984). "Electrocoagulation of potable water". *Water Research*, 18(11), 1355-1360.
- Villafañe, J., Ocampo, C. M., ve Lara, A. M. (2009). "Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water". *Hazardous Materials*, 172(2-3), 1617-1622.
- Vinodgopal, K., ve Peller, J. (2003). "Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7". *Research on Chemical Intermediates*, 29(3), 307-316.
- Wanngård, J. ve Wildlock, M. (2017). "The catalyzing effect of chromate in the chlorate formation reaction". *Chemical Engineering Research and Design*, 121, 438-447.
- Wu, J. S., Liu, C. H., Chu, K. H. ve Suen, S. Y. (2008). "Removal of Cationic Dye Methyl Violet 2B from Water by Cation Exchange Membranes". *Membrane Science*, 309(1-2), 239-245.
- Wu, J., Li, Q., Li, W., Li, Y., Wang, G., Li, A. ve Li, H. (2020). "Efficient removal of acid dyes using permanent magnetic resin and its preliminary investigation for advanced treatment of dyeing effluents". *Cleaner Production*, 251, 119694.
- Xu, X. R., Li, H. B., Wang, W. H. ve Gu, J. D. (2004). "Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process". *Chemosphere*, 57(7), 595-600.

- Youssef, N. A., Shaban, S. A., Ibrahim, F. A. ve Mahmoud, A. S. (2016). "Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction". *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(3), 317-321.
- Yu, D., Cui, J., Li, X., Zhang, H. ve Pei, Y. (2020). "Electrochemical treatment of organic pollutants in landfill leachate using a three-dimensional electrode system". *Chemosphere*, 243, 125438.
- Zazou, H., Oturan, N., Çelebi, M. S., Hamdani, M. ve Oturan, M. A. (2019). "Cold incineration of 1,2-dichlorobenzene in aqueous solution by electrochemical advanced oxidation using DSA/Carbon felt, Pt/Carbon felt and BDD/Carbon felt cells". *Separation and Purification Technology*, 208, 184-193.
- Zeng, Q. F., Fu, J., Zhou, Y., Shi, Y. T. ve Zhu, H. L. (2009). "Photooxidation degradation of Reactive Brilliant Red K-2BP in aqueous solution by ultraviolet radiation/ sodium hypochlorite". *Clean-Soil Air Water*, 37(7), 574–580.
- Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L. ve Zhou, M. (2013). "Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: a general review". *Chemical Engineering Journal*, 228, 455-467.
- Zhang, C., Tang, J., Peng, C. ve Jin, M. (2016). "Degradation of perfluorinated compounds in wastewater treatment plant effluents by electrochemical oxidation with Nano- ZnO coated electrodes". *Journal of Molecular Liquids*, 221, 1145-1150.
- Zhang, C., Li, F., Wen, R., Zhang, H., Elumalai, P., Zheng, Q., Chen, H., Yang, Y., Huang M. ve Ying, G. (2020). "Heterogeneous electro-Fenton using three-dimension NZVI-BC electrodes for degradation of neonicotinoid wastewater". *Water Research*, 182, 115975.
- Zhang, N., Bu, J., Meng, Y., Wan, J., Yuan, L., & Peng, X. (2020). "Degradation of p-aminophenol wastewater using Ti-Si-Sn-Sb/GAC particle electrodes in a three-dimensional electrochemical oxidation reactor". *Applied Organometallic Chemistry*, 34(6), e5612.
- Zhang, S., Ma, W., Ju, B., Dang, N., Zhang, M., Wu, S. ve Yang, J. (2006). "Continuous dyeing of cationised cotton with reactive dyes". *Coloration Technology*, 121(4), 183-186.

- Zhang, T., Liu, Y., Yang, L., Li, W., Wang, W. ve Liu, P. (2020). "Ti-Sn-Ce/bamboo biochar particle electrodes for enhanced electrocatalytic treatment of coking wastewater in a three-dimensional electrochemical reaction system". *Journal of Cleaner Production*, 258, 120273.
- Zhang, Y. Q., Wei, X. C. ve Long, J. J. (2016). "Ecofriendly synthesis and application of special disperse reactive dyes in waterless coloration of wool with supercritical carbon dioxide". *Cleaner Production*, 133(1), 746-756.
- Zhu, C., Jiang, C., Chen, S., Mei, R., Wang, X., Cao, J., Ma, L., Zhou, B., Wei, Q., Ouyang, G., Yu, Z. ve Zhou, K. (2018). "Ultrasound enhanced electrochemical oxidation of Alizarin Red S on boron doped diamond(BDD) anode:Effect of degradation process parameters". *Chemosphere*, 209, 685-695.
- Zuo, J., Zhu, J., Zhang, M., Hong, Q., Han, J. ve Liu, J. (2020). "Synergistic photoelectrochemical performance of La-doped RuO₂-TiO₂/Ti electrodes". *Applied Surface Science*, 502, 144288.

