



Tekstil Atıksularından Reactive Orange 16 Boyasının Elektrokoagülasyon Prosesi Kullanılarak Gideriminin Araştırılması

Bünyamin KARAGÖZOĞLU^{1*}, Ruhi MALKOÇ²

¹Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Sivas, TÜRKİYE

²Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Sivas, TÜRKİYE

Received: 18.04.2017; Accepted: 18.08.2017

<http://dx.doi.org/10.17776/csj.340509>

Özet: Bu çalışmada tekstil atıksularının Al ve Fe elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtımı amaçlanmıştır. Çalışmada elektrokoagülasyon ile Remazol Brilliant Orange 3R Spec Gran (Reactive Orange 16) reaktif tekstil boyası çözeltilerinden, renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve bulanıklık giderimi incelenmiştir. Bu amaçla monopolar paralel bağlı alüminyum ve demir elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktörde, pH, akım yoğunluğu, iletkenlik ve işletme süresinin, proses performansı üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca enerji ve elektrot tüketimine bağlı olarak işletme maliyeti hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda, alüminyum elektrot ile elektrokoagülasyon prosesinde optimum şartlar; pH:6, akım yoğunluğu 100A/m², iletkenlik 500 µS/cm ve işletme süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda %79,5 renk, %60,2 KOİ ve %91,9 bulanıklık giderme verimi elde edilmiştir. Demir elektrot için optimum deney şartları ise; pH:8, akım yoğunluğu 75 A/m², iletkenlik 1000 µS/cm ve işletme süresi 20 dakika olarak belirlenmiş, bu şartlarda %99,07 renk, %42,26 KOİ ve %91,89 bulanıklık giderme verimi elde edilmiştir. Alüminyum ve demir elektrotlar için işletme maliyeti sırasıyla 1,489 \$/m³ ve 0,504 \$/m³ olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokoagülasyon, elektrot, reaktif tekstil boyası, KOİ, bulanıklık

The Investigation of the Removal of Reactive Orange 16 DYE From Textile Wastewater by Using Electrocoagulation Process

Abstract: Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using Al and Fe electrodes was aimed in this study. Removal of color, chemical oxygen demand (COD) and turbidity from Remazol Brilliant Orange 3R Spec Gran (Reactive Orange 16) reactive textile dyestuff solutions was investigated in the study. For this purpose, effects of pH, current density, conductivity and operating time on process performance have been researched in an electrochemical reactor in which parallel connected monopolar aluminum and iron electrodes were used. Furthermore, operating costs depending on energy and electrode consumption were calculated. Optimum conditions for electrocoagulation process using aluminum electrode have been determined to be pH:6, current density:100A/m², conductivity:500µS/cm and operating time:20min. 79,5% color, 60,2% COD and 91,9% turbidity removal efficiencies were obtained under these conditions. Optimum experimental conditions, for the iron electrode, have been determined to be pH:8, current density:75A/m², conductivity:1000µS/cm and operating time:20min which resulted in 99,07% color, 42,26% COD and 91,89% turbidity removal efficiencies. Operational costs for aluminum and iron electrodes were calculated to be 1,489\$/m³ and 0,504 \$/m³ respectively.

Keywords: Electrocoagulation, electrode, reactive textile dye, COD, turbidity.

* Corresponding author. Email address: karagozoglubunyamin@gmail.com
<http://dergipark.gov.tr/csj> ©2016 Faculty of Science, Cumhuriyet University

1. GİRİŞ

Alıcı su ortamlarındaki flora ve fauna üzerinde olumsuz etkilere neden olacak çok fazla miktarda kompleks atıksuların ortaya çıkması nedeni ile tekstil atıksularının arıtımının yapılması ve deşarjı öngörülmektedir. Tekstil atıksuları güçlü renk ve çözünmüş katı bileşenleri içermesi nedeni ile yüksek bulanıklığa sahiptir. Alıcı ortam deşarj standartları daha etkili ve giderim verimi yüksek “ileri atıksu arıtım proseslerinin” geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında da sınırlayıcı faktör atıksuyun deşarj standartlarıdır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde tekstil atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartlarında kısıtlama getirilen parametreler; BOİ₅, KOİ, toplam AKM, amonyum azotu, serbest klor, toplam krom, yağ ve gres, pH, fenol, balık biyodenyi (ZSF), sülfür ve sülfid parametreleridir [1]. Özellikle toksik ve tehlikeli atıksuların arıtımında pratikte kullanılacak ileri atıksu arıtım proseslerinden en önemlisi “elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri” olarak göze çarpmaktadır [2].

Tekstil endüstrisi atıksularının karakterizasyonu elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkenlik gösterir. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddelerin kompleks aromatik moleküler yapıları, bu boyarmaddelerin oldukça kararlı ve parçalanmaya karşı dirençli hale gelmesine neden olmaktadır. Bu bağlamda, tekstil atıksularının karakterizasyonu boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [3,4]. Tekstil atıksuları yüksek KOİ, düşük biyolojik bozunabilirlik, yüksek tuz içeriği ve renkle ilgili olan estetik kirliliğin kaynağıdır [5,6]. Reaktif tekstil boyaları tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta olup, temelde reaktif gruplarının kovalent bağ oluşumuyla tekstil liflerine bağlanma kabiliyetleri ile ilişkilidir. Bu özellikler elyaf ile etkileşimi kolaylaştırır ve enerji tüketimini

azaltır. Reaktif boyalar selüloz elyaflarını boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir ve azot-azot çift bağları (N-N azo bağları) ile karakterize edilirler. Boyalar önce selüloz üzerine emdirilir ve daha sonra lifle reaksiyona girer. Bu reaksiyon boya molekülü ile elyaf arasında kovalent bir bağ oluşturulmasıyla gerçekleşir ve bu durum diğer boya sınıfları ve selüloz arasındaki fizikokimyasal bağa kıyasla çok daha dirençlidir. Bu boyaların reaktif sistemleri, selüloz alt tabakasındaki iyonize hidroksil gruplarıyla reaksiyona girer. Ancak alkali boyama koşullarından ötürü boya banyosunda bulunan hidroksil iyonları, selüloz-alt tabaka ile rekabet eder ve böylece lifle reaksiyona girmeyen yüzde hidrolize boyalar elde edilir [7].

Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyalar reaktif gruplarına göre sınıflandırılır. Tekstil boyama proseslerinde etkin boyamanın yapılamaması sonucunda boyarmaddenin %5-10’u atıksulara karışmakta ve reaktif boyarmaddeler için bu oran %50’ye kadar çıkmaktadır [8-10]. Literatür incelendiğinde tekstil atıksularından renk giderimi ve arıtılması için birçok yöntemin geliştirildiği ve bu alanda yapılan araştırmalarda biyolojik oksidasyon, kimyasal çöktürme, ozonla oksidasyon, klorlama, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, membran prosesleri gibi birçok yöntemin uygulandığı görülmektedir [11-17]. Yüksek renk giderimi elde edilmesi sebebi ile tekstil atıksularının arıtımında elektrokimyasal yöntemler daha fazla kullanılmaktadır. Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok kullanılan yöntemler arasında elektrooksidasyon (EO), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri öne çıkmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Bu prosesler ile atıksuda bulunan kirleticilerin oksidasyonu, adsorpsiyonu veya reaktör yüzeyinde birikerek ayırımı sağlanmaktadır. Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri arasında gerçek anlamda uygulamaya geçen yöntem ise elektrokoagülasyondur.

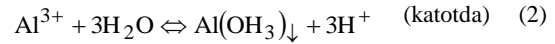
1.2. Elektrokoagülasyon (EC) Mekanizması

Elektrokoagülasyon (EC) atıksuların arıtımı için basit ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntem; yağ içeren atıksular, ağır metal içeren endüstriyel atıksular, deponi alanı sızıntı sularından organik madde giderimi, askıda katı içeren atıksular, çok ince partiküllerin ayrılması, fenolik bileşiklerin geri kazanımı, lignin, ETDA ve poliaromatik organik kirleticileri içeren ayrışmaya dirençli organik kirleticilerin giderimi, gıda-protein-maya-restoran atıksularının giderimi, içme sularından flor giderimi, nitrat ve arsenik içeren atıksuların arıtımında başarıyla kullanılmaktadır [18-20].

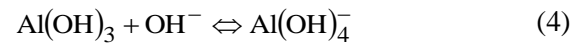
Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli, yapısı ve kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrokoagülasyon prosesinde (EC), ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturup, kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. EC'da koagüle edilen partiküller atıksularda bulunan mikro kolloidal partikülleri ve iyonları kendilerine doğru çekerek onları adsorbe etmektedir. Amaç anotların elektroçözünmesiyle atıksu içerisinde metal hidroksit floklarını oluşturmaktır. EC sırasında üç ana süreç meydana gelmektedir. Bu süreçler (1) elektrot yüzeyinde elektrolit reaksiyonlar, (2) sıvı fazda pıhtılaştırma maddelerinin oluşumu, (3) çözünebilir veya kolloid kirleticilerin koagülantlara adsorpsiyonu ve çöktürme – yüzdürme yoluyla uzaklaştırılmasıdır. Partiküller destabilize edildikten sonra flok oluşumu gerçekleşir. Bu arada katotta biriken küçük hidrojen kabarcıkları çoğu flokların flotasyonunu teşvik eder, böylece parçacıkların atık sudan etkin bir biçimde ayrılmasına yardımcı olur. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de olsa elektrooksidasyonu gerçekleşmektedir. EC'nin kimyasal koagülasyon prosesinden farkı ortamdan kirletici gideriminde oksidasyon, koagülasyon

ve flotasyon olaylarının birlikte olabilmesidir [21,22].

Elektrotlardaki ana reaksiyonlar

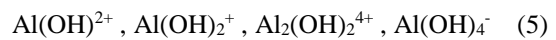


Buna ek olarak katotda suyun indirgenmesi sonrası hidrojen oluşumu ve hidroksit birikmesi sonucu pH artar ve katot yüksek pH değerlerinde H_2 gelişimi sırasında üretilen OH^- iyonlarıyla kimyasal olarak girişim yapabilir [21, 23]. $\text{Al}(\text{OH})_3$ çok yüksek pH'larda amfoterik metal hidroksit özelliğinden dolayı aşağıdaki eşitlikte de gösterildiği gibi mevcut OH^- iyonlarıyla reaksiyona girerek ortamın pH'ını düşürmektedir [24].

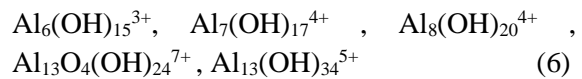


Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrolizle üretilen alüminyum iyonları, pH'a bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur. Bu kompleksler pH 4-7 aralığında polimerize olma eğilimindedirler ve bunun sonucunda bir çok monomerik ve polimerik alüminyum türleri ortaya çıkmaktadır.

monomerik türler;



polimerik türler;



Eşitlik (1) ve (2) tarafından üretilen Al^{3+} ve OH^- reaksiyon sonucu monomerik türleri ve polimerik türleri oluşturur ki kompleks çöktürme kinetiklerine göre sonunda $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e dönüşür [24-26]. Değişik türlerin oluşma oranları renk giderme prosesinde önemli bir rol oynar. Boya molekülleri ve hidroliz ürünleri arasında, mevcut iyon çeşidine ve ortamın pH'sına bağlı olarak birkaç etkileşme

mekanizması mümkündür. Son yıllarda var olduğu düşünülen asıl etkileşme mekanizması farklı pH aralıkları için çökelme ve adsorpsiyon olduğu ifade edilmektedir. Düşük pH aralığında

flokülasyonla çökelme, pH>6.5 olduğu aralıklarda adsorpsiyonla renk giderimi gerçekleşir [26].

Çökelme:	Boya + Monomerik Al → [Boya Monomerik Al](s) pH = 4.0-5.0	(7)
	Boya + Polimerik Al → [Boya Polimerik Al](s) pH = 5.0-6.0	(8)
Adsorpsiyon:	Boya + Al(OH) ₃ (s) → → [partikül]	(9)
	[Boya Polimerik Al](s) + Al(OH) ₃ (s) → → → [partikül]	(10)

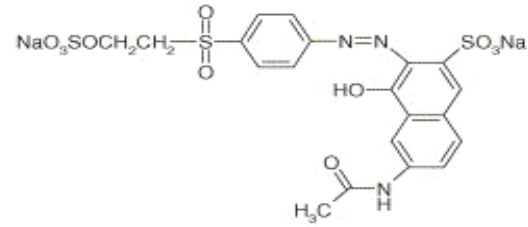
Yeni oluşmuş amorf yapıdaki Al(OH)₃ flokları, çözünür organik bileşiklerin hızlı adsorpsiyonu ve koloidal parçacıkların yakalanması için faydalı geniş yüzey alanlara sahiptir. Bu amorf yapıdaki Al(OH)₃ flokları çökelme ve H₂ flotasyonu ile sulu ortamdan kolayca uzaklaştırılır. Aynı mekanizma demir için de geçerlidir [25]. Diğer taraftan elektriksel olarak üretilmiş Fe⁺³ iyonları pH aralığına bağlı olarak monomerik iyonlar, hidroksit iyonlarıyla demir III hidroksi kompleksleri ve polimerik türleri oluşturabilir. Bunlar FeOH₂⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe(OH)₄⁻, Fe(H₂O)₂⁺, Fe(H₂O)₅OH²⁺, Fe(H₂O)₄(OH)₂, Fe(H₂O)₈(OH)₂⁴⁺, Fe₂(H₂O)₆(OH)₄²⁺ olup, süreç sonunda Fe(OH)₃ formuna dönüşür [19]. Yüksek alkali şartlarda demir kompleksleri Fe(OH)₆ ve Fe(OH)₄ iyonları şeklinde bulunabilir. Meydana gelen demir hidroksit türlerinde çökelebilen, flok oluşumunda ve kirlenici absorbe etmekte etkili olan türün Fe(OH)₃ olduğu ve en kararlı pH aralığı olan 8-8,5 değerlerinde en iyi giderme verimlerinin elde edildiği bildirilmektedir [27,28].

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Bu çalışmada, ticari amaçlı olarak kullanılan reaktif tekstil boyası Remazol Brilliant Orange 3R spec gran (reactive orange 16)'nın elektrokoagülasyonla (EC) arıtılabilirliği incelenmiştir. Türkiye'deki dağıtıcı firmasından temin edilen reaktif tekstil boyasının kimyasal yapısı Şekil 2.1'de,

kimyasal, fiziksel ve ekolojik özellikleri ise Çizelge 2.1'de verilmiştir.



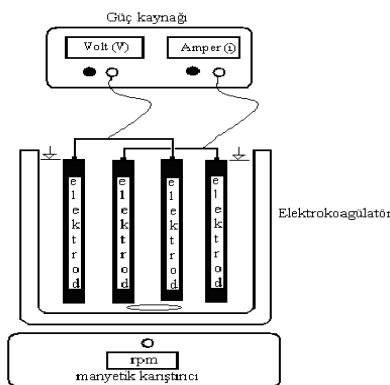
Şekil 2.1. Reaktif tekstil boyasının kimyasal yapısı.

Çizelge 2.1. Kullanılan reaktif tekstil boyasının özellikleri.

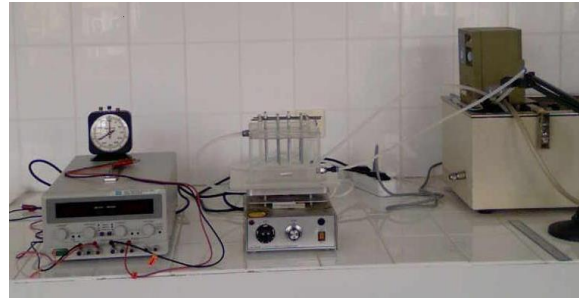
Parametre	Özellik
C.I. numarası	Rective Orange 16
Kimyasal Formülü	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃
Kromofor	Azo
λ (nm)	492
Saf boya yüzdesi	55-60
Su da çözünürlüğü 293 K (g/L)	>50
Akut oral toksisite LD ₅₀ (mg/kg)	2000
Balık toksisite LC ₀ (mg/L)	>500
pH miktarı (10 g/L suda)	6
KOİ miktarı (mg/g)	850
BOİ ₅ miktarı (mg/g)	11
DOC miktarı (mg/g)	304
Temin edildiği firma	DyStar

2.2. EC Deneyi Düzenegi ve EC Deneyleri

Elektrokoagülasyon (EC) deneyleri Şekil 2.2’de gösterilen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital bir güç kaynağı (GPC 6030D DC power supply) ile sağlanmıştır. Karıştırma manyetik bir karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. EC deneylerinde kullanılan 100 x 100 x 130 mm boyutlarındaki reaktör çift cidarlı olup, plexiglasdan yapılmıştır. Reaktör ceketli olarak tasarlanmış olup, elektrot potansiyeli etkisi ile ısınan elektrolitin sıcaklığı 25°C’de sabit tutulmuş ve bu sabit sıcaklık değeri bir su sirkülatörü ile sağlanmıştır (Şekil 2.3). Reaktörde her bir deneyde 750 mL boya çözeltisi ve monopolar paralel bağlı şekilde 2 anot ve 2 katot olmak üzere 4 elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar 20 mm aralıklarla yerleştirilmiş, tamamen çözeltiye batırılmış, elektrot materyali olarak 43x50x3 mm boyutlarında 129 cm² aktif yüzey alanına sahip alüminyum ve demir plakalar kullanılmıştır. Kullanılan alüminyum plakalar, Al: %99,53; Si: %0,12; Fe: %0,25 içeriğine, demir plakalar ise %99,32 Fe içeriğine sahiptir.



Şekil 2.2. Elektrokoagülasyon deney düzenegi şematik görünüşü.



Şekil 2.3. Deneysel çalışmada kullanılan elektrokoagülasyon deney düzeneginin görünüşü.

2.3. Deneysel İşlem

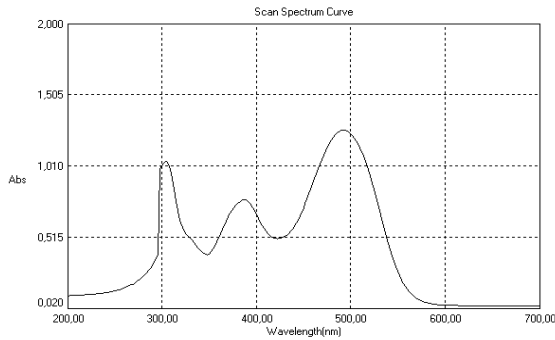
Elektrotlar, elektrokoagülasyon reaktörüne yerleştirildikten sonra reaktöre 750 mL elektrolit (boya çözeltisi) konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra deneysel çalışmalara başlanmıştır. Deney bitiminden hemen sonra reaktörden alınan numuneler çift kat kaba filtre kâğıdından süzölmüş ve süzölen numuneler daha sonra analiz edilmiştir. Her deneyden önce elektrotlar deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek için önceden hazırlanan temizleme çözeltisinde 1-5 dakika bekletilmiştir. Temizleme çözeltisi olarak %35 'lik 100 mL HCl ve %2.8 'lik 200 mL hekzametilen tetramin ((CH₂)₆N₄) çözeltisi kullanılmıştır [29]. pH ayarlaması için 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. İletkenlik ayarlaması Na₂SO₄ tuzu ile yapılmıştır.

2.4. Analitik Metotlar

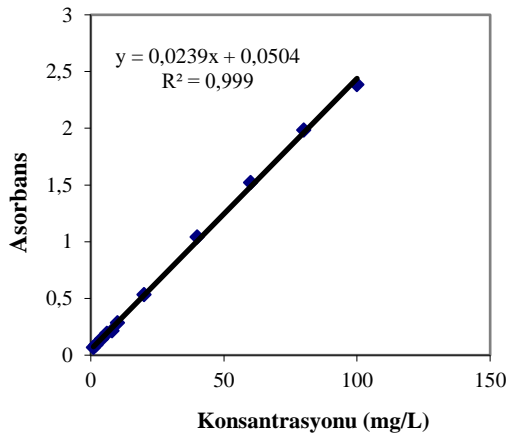
Kullanılan boyanın maksimum dalga boyları (Reactive Orange 16 λ_m=492 nm) UV-VIS spektrofometrede tespit edilmiştir. Farklı pH'larda boya çözeltisinin maksimum dalga boyunda bir değişim olmadığı görülmüştür (Şekil 2.4). Tespit edilen maksimum dalga boyunda kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır (Şekil 2.5). Giriş ve çıkış boya konsantrasyonları ölçülerek renk giderme verimi (R) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (11)$$

Bu eşitlikte C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anındaki boya konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

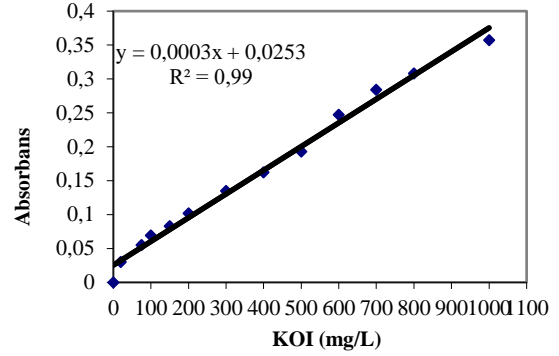


Şekil 2.4 Reactive Orange 16 boyasının 200-700 nm arası absorbansı.



Şekil 2.5. Reactive Orange 16 için kalibrasyon eğrisi.

KOI ölçümleri, Standart Metotlarda ifade edilen “Open Reflux” kolorimetrik metoda göre yapılmış olup, KOI ölçümlerinde Spectroquant TR320 model termoreaktör kullanılmıştır. KOI absorbans ölçümü UV-VIS spektrofotometre’de yapılmış ve kalibrasyon eğrisi potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisinden (20-1000 mg O₂/L KOI) hazırlanmıştır. “Open Reflux” kolorimetrik metoda göre hazırlanan potasyum hidrojenftalat standart çözeltisinden bir standart eğrisi hazırlanmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Absorbans-KOI kalibrasyon eğrisi

Bulanıklık, renk ve iletkenlik ölçümleri standart metotlarda belirtilen analiz yöntemlerine (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater) göre yapılmıştır.

2.5. Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler:

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J = \frac{I}{A} \quad (12)$$

Burada; J : Akım yoğunluğu, A/m², I : Akım şiddeti, Amper, A : Aktif anot yüzey alanı, m²’dir.

Akım Verimi: Anotta çökecek maddenin mol miktarı elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır ve m ile gösterilir.

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (13)$$

Burada; I : Akım şiddeti, Amper, t : Zaman, s., n : İyon yükü (alüminyum ve demir için 3+), F : Faraday sabiti (96485 C mol⁻¹) olarak tanımlanır. Buradan anot elektrottaki teorik çözünme miktarı, M_{ATe} (g) hesaplanır.

$$M_{ATe} = m \cdot (MA) \quad E = \frac{M_A}{M_{ATe}} \quad (14)$$

Bu eşitlikte; E : Akım verimi, M_A : Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı (g) ‘dır.

Toplam çözünen alüminyum ve demir miktarı (M_T): Toplam çözünen Al ve Fe miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$M_T = M_A + M_K \quad \text{Bu eşitlikte; } M_K: \text{ pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dir.} \quad (15)$$

Enerji Tüketimi: Harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden aşağıdaki verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır. Burada; E : Elektrik enerjisi (Wh), V : volt, I : akım şiddeti (A), t : zaman (saat)'dir.

$$E = V.I.t \quad (16)$$

EC prosesinde işletme maliyeti esas itibariyle elektrot ve enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır. Burada birim enerji maliyeti =0,06 \$/kWh, birim elektrot maliyeti =1,8 \$/kg Al, 0,6 \$/kg Fe ve işletme maliyeti (\$/m³) alınarak hesaplanmıştır.

Faraday/m³: Faraday aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır. Burada, I : akım şiddeti (Amper), t : Zaman (sn), v : Elektrolit hacmi (m³)

$$\left(\frac{\text{Faraday}}{m^3}\right) = \frac{I.t}{F.v} \quad (17)$$

3. BULGULAR

3.1. Elektrokoagülasyon Üzerine pH'ın Etkisi

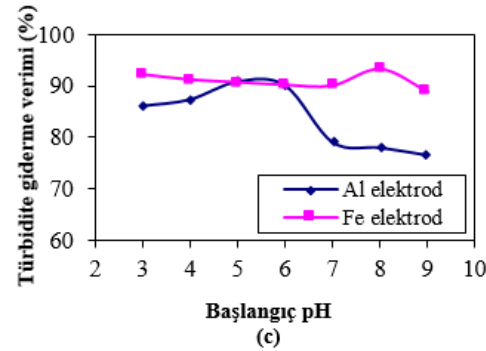
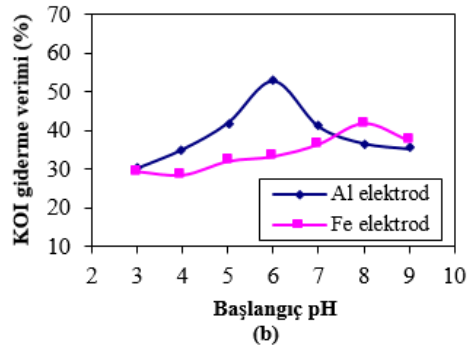
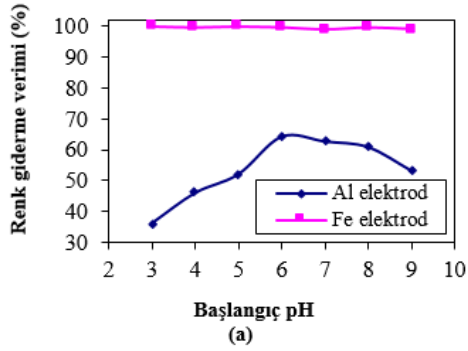
DeneySEL çalışmalarda elektrokoagülasyon prosesi üzerine başlangıç pH'ın etkisini belirlemek amacıyla pH aralığı 3-9 olarak seçilmiştir. Alüminyum ve demir elektrotlar sisteme monopolar-paralel bağlanarak elektrokoagülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda elektrokoagülasyon üzerine pH'ın etkisinin incelendiği bu süreçte renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri araştırılmıştır. Çalışmada elektrokoagülasyon üzerine başlangıç pH'nın etkisi için elde edilen sonuçlar demir ve alüminyum elektrotlar için Şekil 3.1 (a), (b), (c) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan Al ve Fe elektrot için renk, KOİ, ve bulanıklık giderimleri pH

değişimine bağlıdır. Giriş pH'sını 6 olduğu durumda renk giderme verimi Al elektrotu için %64,42 ile en yüksek değeri sağlamıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin gideriminde etkin olan hidroksit formlarının 5-8 pH aralığının da olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla pH: 6'ya kadar renk giderme verimindeki artış deney esnasında (7), (8), (9) ve (10) no'lu reaksiyonlar sonucu meydana gelen polimerik ve monomerik hidroksit türleri ve bu pH'lar da boyanın bu hidroksit türleri ile gerçekleştirdiği adsorpsiyon mekanizması ile açıklanabilir. Giriş pH'sının 7-9 olduğu durumda renk giderme verimi %53-62 dolaylarında gerçekleşmiş ve pH'ın artarak yaklaşık 8,5-9 değerlerinde son bulunduğu görülmüştür (Şekil 3.1 (a)). pH: 6 değerinde KOİ gideriminin %52,78 ile en yüksek giderme verimine sahip olduğu görülmektedir. KOİ giderme verimindeki değişimin renk giderme verimindeki değişimle paralellik gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.1 (b)).

Bulanıklık giderme verimi %90,86 ile pH: 5'te en yüksek giderme verimine ulaştığı pH: 6'da ise bu verimin çok az bir değişimle %90,12'ye düştüğü görülmektedir. pH 7-9 değerlerinde bulanıklık gideriminin yaklaşık %77 dolaylarında gerçekleşmiş olması da daha önce açıklandığı gibi bu pH aralıklarında sadece adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi şeklinde düşünülebilir (Şekil 3.1 (c)). Bu üç parametredeki giderme verimi birlikte değerlendirildiğinde Al elektrot için başlangıç pH değerinin 6 seçilmesine karar verilmiştir. Fe elektrot kullanılması durumunda renk giderme veriminin tüm başlangıç pH değerlerinde yüksek olduğu ve yaklaşık %99 oranında gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 3.1 (a)).

KOİ ve bulanıklık açısından en yüksek giderme verimleri (pH: 8'de) sırasıyla %41,85 ve %93,19 olarak tespit edilmiştir. Bu üç parametredeki giderme verimleri dikkate alındığında, Fe elektrot için başlangıç pH değerinin 8 olarak seçilmesi uygun görülmüştür. DeneySEL işlemler sonucunda tüm başlangıç pH değerlerinin elektrokoagülasyon prosesi sonunda arttığı gözlenmiştir. Bu artışın

nedeni çözelti içerisinde OH^- iyonlarının artmasıdır.



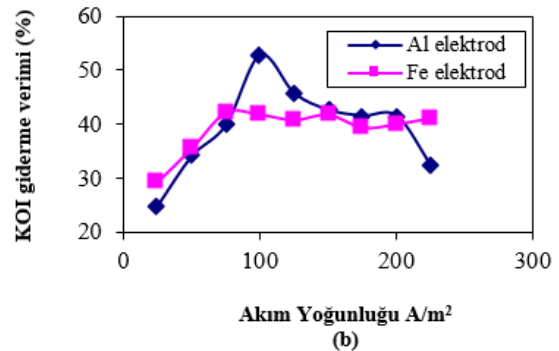
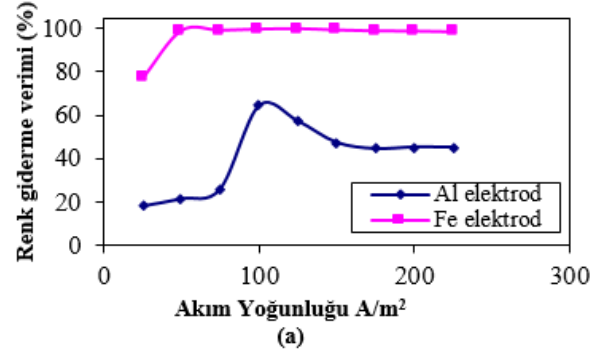
Şekil 3.1. Elektrokoagülasyon prosesinde başlangıç pH'nın renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri üzerine etkisi, (a) renk giderme verimi, (b) KOİ giderme verimi, (c) bulanıklık giderme verimi (akım yoğunluğu 100 A/m^2 , EC süresi 20 dk, karıştırma hızı 250 rpm, boya çözeltisi 300 mg/L , iletkenlik $1000 \text{ }\mu\text{S/cm}$).

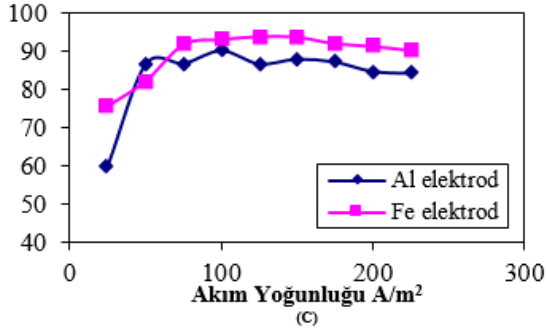
Fe elektrotu için pH 3-9 arasında giderilen kg KOİ başına enerji tüketiminin (kWh/kgKOİ) hem Al elektrotları hem de Fe elektrotları için önemli bir fark teşkil etmediği, giderilen boya çözeltisi için ise enerji tüketiminin Al elektrotları için Fe elektrotlarından daha fazla olduğu hesaplanmıştır. Al elektrotu için optimum pH değerinde ($\text{pH}=6$) toplam işletim

maliyeti (enerji + elektrot maliyeti) giderilen kg boya ve kg KOİ açısından sırasıyla $7.899 \text{ \$/kg boya}$, $11,329 \text{ \$/kgKOİ}$ Fe elektrotları için optimum pH değerinde ($\text{pH}=8$) ise $2,457 \text{ \$/kg boya}$ ve $6,872 \text{ \$/kgKOİ}$ olarak hesaplanmıştır.

3.2. Elektrokoagülasyon Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

Elektrokoagülasyon prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu iyon hareketleri önemli olduğundan akım ve bu nedenle de akım yoğunluğu sistemin işletilmesinde bakılması gereken önemli bir parametredir. Elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin uzaklaştırılması kimyasal koagülasyon prensiplerine dayanmaktadır [28]. Elektrokoagülasyon prosesinde renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri üzerine akım yoğunluğunun etkisini belirlemek amacıyla sisteme $25\text{-}225 \text{ A/m}^2$ aralığında akım yoğunluğu uygulanmıştır. Renk, KOİ ve bulanıklık giderimi üzerine ilgili deney sonuçları Şekil 3.2. (a), (b), (c) sunulmuştur.





Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon prosesinde akım yoğunluğunun renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri üzerine etkisi, (a) renk giderme verimi, (b) KOİ giderme verimi, (c) bulanıklık giderme verimi (alüminyum elektrotları için pH:6, demir elektrotları için pH:8, EC süresi 20 dk, karıştırma hızı 250 rpm, boya çözeltisi 300 mg/L, iletkenlik 1000 μ S/cm).

Akım yoğunluğunun elektrokoagülasyon prosesi üzerine etkisi incelendiğinde, alüminyum elektrot için maksimum renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri en yüksek 100 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleşmiştir. Renk için en yüksek giderme verimi %64,42, KOİ için %52,78 ve bulanıklık için %90,12 olarak elde edilmiştir (Şekil 3.2). Akım yoğunluğu 25'den 225 A/m²'ye artarken elektrotlar arası potansiyel farkı 6,03'ten 35,05'e, enerji tüketimi ise 0,85 kWh/m³'den 45,16 kWh/m³'e artmaktadır. Bunun sonucu olarak akım yoğunluğu enerji tüketimine ve ayrıca elektrotlar arası potansiyel farkına etki ettiğinden enerji tüketimini de doğrudan etkilemektedir. Enerji ve alüminyum tüketimi göz önüne alınarak en uygun akım yoğunluğu 100 A/m² alınmış olup, bundan sonraki tüm deneyler bu akım yoğunluğunda yürütülmüştür. Elektrokoagülasyon prosesinde demir elektrot kullanıldığında, akım yoğunluğu 25'den 225 A/m²'ye artarken, elektrotlar arası potansiyel farkı 7,07'den 39,75'e, enerji tüketimi ise 1,0 kWh/m³'den 51,21 kWh/m³'e artmaktadır. Akım yoğunluğunun artması enerji ve elektrot tüketimini dolayısıyla maliyeti artırmaktadır. Bu nedenle renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri için en uygun akım yoğunluğunun 75A/m² olarak seçilmesine karar verilmiştir. 75A/m² akım yoğunluğunda renk, KOİ ve

bulanıklık giderim verimleri sırasıyla %99,07, %42,26, %91,89 şeklinde gerçekleşmiştir.

Toplam işletim maliyeti açısından değerlendirildiğinde; 100 A/m² akım yoğunluğunda Al elektrotu için giderilen kg boya ve KOİ için sırasıyla; 7,899 \$/kg Boya, 11,329 \$/kg KOİ, Fe elektrotu için ise 2,457\$/kg Boya, 6,872 \$/kg KOİ olarak hesaplanmış olup, Al elektrotunun daha fazla işletim maliyetine sahip olduğunu, incelenen boya için 75-100 A/m² arasındaki bir akım yoğunluğunda bu verimlilik ve tüketim değerleri demirin elektrot malzemesi olarak alüminyumdan daha üstün performans sağladığını göstermiştir.

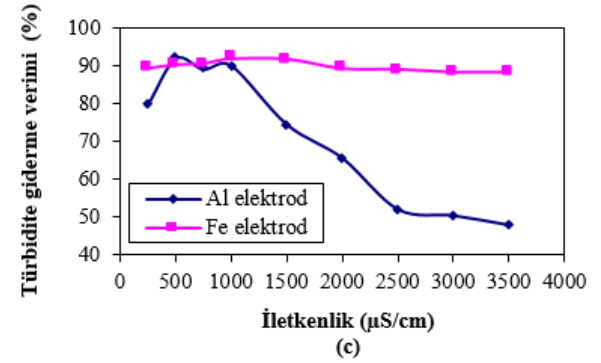
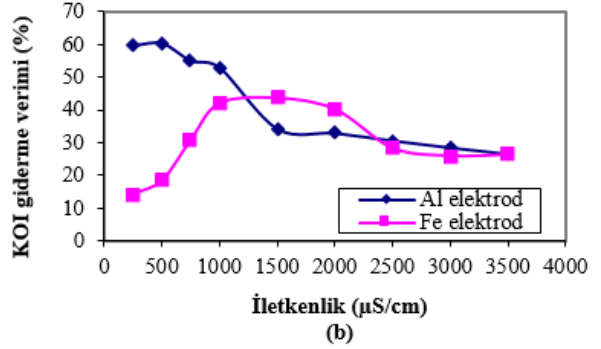
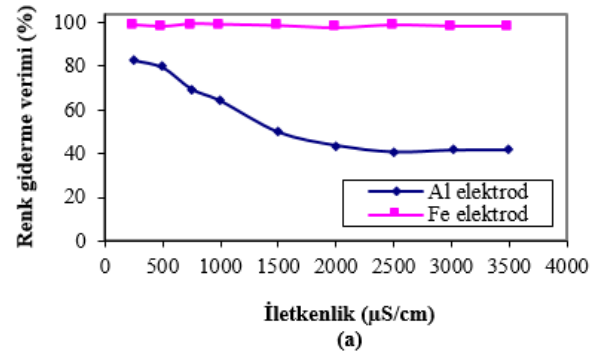
3.3. Elektrokoagülasyon Üzerine İletkenliğin Etkisi

Atıksuların arıtımında çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir etkidir. Elektrokimyasal prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır [30]. Tekstil endüstrisinde boyama ve bitirme proseslerinden yüksek oranda eklenen kimyasal maddeler nedeniyle, tekstil atıksuları iyonik dirençte geniş bir değişime sahiptir. Daha büyük iyonik şiddet genellikle aynı hücre voltajında akım yoğunluğunda bir artışa neden olur veya sabit akım yoğunluğunda artan atıksu iletkenliğiyle hücre voltajı düşer. Bu nedenle atıksu iletkenliğinin elektrokoagülasyona etkisini KOİ ve bulanıklık giderimi, elektrot ve enerji tüketimi açısından araştırmak gerekir. Elektrokoagülasyon prosesinde çözelti iletkenliğinin giderme verimlerine etkisini incelemek amacıyla boya çözeltisinin iletkenliği, Na₂SO₄ destek elektroliti ilavesi ile 250-3500 μ S/cm aralığında incelenmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde çözelti iletkenliğinin renk, KOİ ve bulanıklık giderimiyle ilgili deney sonuçları aşağıda Şekil 3.3. (a), (b), (c)' de verilmiştir.

İletkenliğin elektrokoagülasyon prosesi üzerine etkisinin incelendiği bu deneysel çalışmada alüminyum elektrot için maksimum renk

giderme veriminin $250 \mu\text{S}/\text{cm}'de$ %82,95 olarak gerçekleştiği, $250-3500 \mu\text{S}/\text{cm}$ aralığındaki artışa paralel olarak renk giderme verimindeki düşüş ve $2500 \mu\text{S}/\text{cm}'nin$ üzerindeki değerlerde ise bu düşüşün dengeye ulaştığı görülmektedir (Şekil 3.3 (a)).

İletkenlik deneylerinde çözelti iletkenliğindeki artış elektrotlar arası potansiyelin düşmesine neden olmaktadır. İletkenlik $250'den$ $3500 \mu\text{S}/\text{cm}'e$ artarken elektrotlar arası potansiyel $33,2'den$ $7,07 \text{ V}'a$ azalmaktadır. Renk giderme verimindeki düşüş, iletkenlik artışıyla potansiyel farkının azalması sonucu anodik oksidasyonun azalmasından dolayıdır. Elektrokimyasal prosesin kullanıldığı sistemlerde etkili olan elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon mekanizmalarının aynı anda gerçekleşebileceği belirtilmiştir. İletkenliğin etkisinin araştırıldığı bu aşamada $2500 \mu\text{S}/\text{cm}'den$ sonra renk giderme verimindeki düşüşün dengeye ulaşması potansiyel farkının $9,36$ voltun altına düştüğü noktadan itibaren elektrooksidasyonun etkisini yitirdiği şeklinde açıklanabilir. Çözünen metal anotların uygulandığı bir elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen metal hidroksitler boyayı adsorplarken, anotta boyanın kısmen direkt oksidasyona uğradığını gösteren bazı bulguların varlığı belirtilmiştir. KOİ giderme verimlerine bakıldığında, 250 ve $500 \mu\text{S}/\text{cm}'de$ sırasıyla %59,56, %60,2 ile en yüksek giderme verimlerinin elde edildiği ve bundan sonraki değerler için verimin düştüğü görülmektedir (Şekil 3.3 (b)). Bulanıklık giderme verimine bakıldığında ise en yüksek giderme verimlerinin 250 ve $500 \mu\text{S}/\text{cm}'de$ elde edildiği (%90-91), bundan sonraki iletkenlik değerlerinde ise renk ve KOİ giderimine paralel olarak düştüğü görülmektedir (Şekil 3.3 (b)). Renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri göz önünde tutulduğunda Al elektrot için iletkenlik $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ olarak seçilmiştir.



Şekil 3.3. Elektrokoagülasyon prosesinde iletkenliğin renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri üzerine etkisi, (a) renk giderme verimi, (b) KOİ giderme verimi, (c) bulanıklık giderme verimi (Al elektrot için pH:6, akım yoğunluğu $100 \text{ A}/\text{m}^2$, Fe elektrot için pH:8, akım yoğunluğu $75 \text{ A}/\text{m}^2$, EC süresi 20 dk, karıştırma hızı 250 rpm, boya çözeltisi $300 \text{ mg}/\text{L}$).

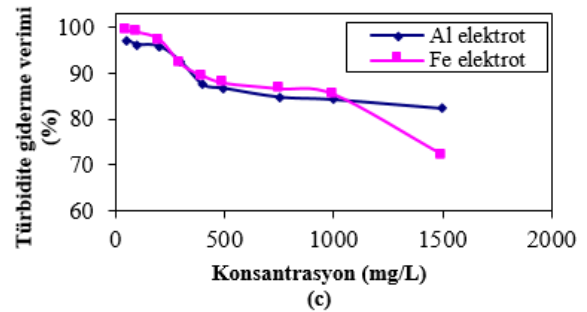
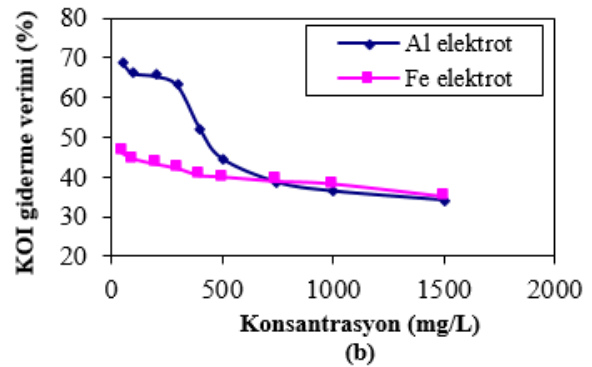
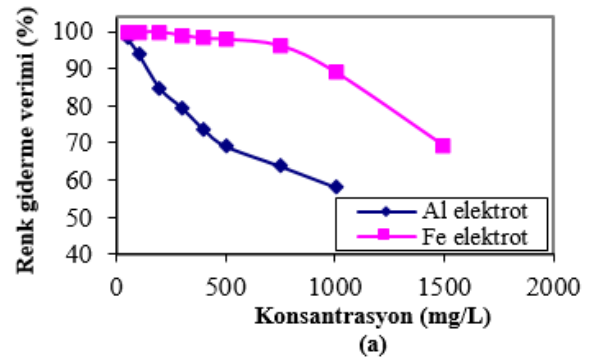
Elektrokoagülasyon prosesinde demir elektrot kullanıldığında, renk giderme veriminin en yüksek %99,32 ile $750 \mu\text{S}/\text{cm}'de$, bununla beraber diğer iletkenlik değerlerinde de verimin %98'in üzerinde olduğu görülmektedir (Şekil 3.3 (a)). İletkenlik $250'den$ $3500 \mu\text{S}/\text{cm}'e$ artarken, elektrotlar arası potansiyel $36,14'den$ $6,27 \text{ V}'a$ azalmakla birlikte, iletkenliğe bağlı olarak renk giderme kapasitesi çok fazla değişmemiştir. Giderme verimlerinin çok

yüksek çıkması ve değişmemesi anottaki oksidasyonun bütün iletkenlik değerlerinde kısmi artış şeklinde yorumlanabilir. KOİ giderme veriminin en yüksek 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'de %43,81 olarak gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 3.3 (b)). Bulanıklık giderme verimine bakıldığında ise en yüksek giderme veriminin %91,89 ile 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlikte olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.3 (c)). Bu üç parametre göz önünde tutulduğunda Fe elektrot için en uygun iletkenlik değerinin 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak alınmasına karar verilmiştir.

3.5. Elektrokoagülasyon Üzerine Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Elektrokoagülasyon prosesi üzerine boya konsantrasyonunun etkisi 50-1500 mg/L boya konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Renk, KOİ ve bulanıklık giderimi ile ilgili deney sonuçları aşağıda Şekil 3.4. (a), (b), (c)'de verilmiştir. Al elektrot için elektrokoagülasyon deney verileri incelendiğinde, 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında renk KOİ ve bulanıklık giderme verimlerinin sırasıyla %98,31, %68,89, %97,13 olduğu, bu değerlerden sonra verimin düşmeye başladığı görülmektedir. Fe elektrot için elektrokoagülasyon boya konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneysel sonuçlardan 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri sırasıyla %99,98, %46,12, %99,17 olarak gerçekleşmiştir. Bu durum muhtemelen sabit elektrokoagülasyon şartlarında renk giderme verimi boya konsantrasyonu arttıkça Al ve Fe elektrotların her ikisinin kullanılması durumunda da düşmektedir yorumu yapılabilir. Bu durum muhtemelen daha yüksek konsantrasyonlarda fazla sayıdaki turuncu boya moleküllerini koagüle etmek amacıyla belirli bir iletkenlik ve uygulanan hücre gerilimi için elektrot tarafından üretilen demir hidroksit komplekslerinin sayısının yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle mevcut deneysel koşullar altında boya konsantrasyonu düştükçe giderme veriminin daha yüksek olacağı açıktır. Boya

konsantrasyonunun renk giderme verimine etkisinden dolayı kg boya giderimi için enerji tüketimi değişmektedir.



Şekil 3.4. Elektrokoagülasyon prosesinde başlangıç boya konsantrasyonunun, renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimleri üzerine etkisi, (a) renk giderme verimi, (b) KOİ giderme verimi, (c) bulanıklık giderme verimi (Al elektrot için pH:6, akım yoğunluğu 100 A/m², iletkenlik 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, EC süresi 20 dakika, Fe elektrot için pH:8, akım yoğunluğu 75 A/m², iletkenlik 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, EC süresi 20 dakika, karıştırma hızı 250 rpm).

Elektrot maliyeti ise elektrotlardan kopan miktarlara göre hesaplanmıştır. Elektrotlarda kopmalara neden olan en önemli iki faktör akım yoğunluğu ve elektrokoagülasyon süresidir ve her ikisinin de artması harcanan elektrot

miktarını ve dolayısıyla da maliyeti artırmaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesinde Al elektrot kullanıldığında, optimum koşullar göz önünde tutulduğunda (300 mg/L boya çözeltinde, pH:6, akım yoğunluğu 100 A/m², iletkenlik 500 µS/cm, elektrokoagülasyon süresi 20 dakika) enerji tüketiminin 8,61 Wh olduğu, toplam işletme (enerji+elektrot maliyeti) maliyetinin çözelti hacmi, giderilen boya ve KOİ açısından bakıldığında sırasıyla 1,489 \$/m³, 6,238 \$/kg boya, 9,687 \$/kg KOİ değerleri elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde Fe elektrot kullanıldığında ise, optimum koşullar göz önünde tutulduğunda (300 mg/L boya çözeltinde, pH:8, akım yoğunluğu 75 A/m², iletkenlik 1000 µS/cm, elektrokoagülasyon süresi 20 dakika) enerji tüketiminin 6,13 Wh olduğu, toplam işletme maliyetinin çözelti hacmi, giderilen boya ve KOİ açısından bakıldığında sırasıyla 0,504 \$/m³, 1,697 \$/kg boya, 4,676 \$/kg KOİ değerleri elde edilmiştir. Alüminyum için enerji tüketiminin daha yüksek olduğu elektrot tüketiminin ise daha düşük olduğu görülmektedir.

4. SONUÇ

Tekstil endüstrisinde kullanılan boya çözeltisinin Elektrokoagülasyonla arıtımında referans elektrot malzemesi olarak kullanılan Al ve Fe elektrotların pH'a bağlı olduğu bulunmuştur. Renk, KOİ ve bulanıklık giderme verimliliği açısından Al elektrotu için pH=6, Fe elektrot için pH=8 olarak belirlenmiştir. Sonuçlara göre pH<6 olduğu asidik ortamlarda alüminyumun renk ve bulanıklık giderme verimliliğinin demirden daha düşük olduğu, KOİ giderme verimliliği açısından ise Al elektrotun giderme verimliliği Fe'den daha yüksektir.

Yüksek iletkenlik proses verimlerini etkilemektedir. Optimum iletkenlik değerlerinde hem Al hem de Fe elektrotlar için renk ve bulanıklık giderme verimleri oldukça yüksektir. Sonuç olarak daha yüksek iletkenlik

proses verimliliği için yüksek iletkenlik değerleri söylenebilir.

Giderme verimliliği ve enerji tüketimi dikkate alındığında, Al elektrotu için yaklaşık 21,39F/m³'e eşit bir yükte iyi bir verimlilik için 100 A/m², Fe elektrotu için 15,92 F/m³ yüklemde 75 A/m² bir akım yoğunluğunun yeterli olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun enerji tüketimine ve ayrıca elektrotlar arası potansiyel farkına etki ettiğinden, akım yoğunluğunun artması enerji ve elektrot tüketimini dolayısıyla maliyeti artırmaktadır. Deney sonuçlarına göre işletme süresi (20 dk) ve akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkilerinin elektrik enerjisi ve elektrot tüketimi değerleri üzerinde benzer etkileri olduğunu göstermektedir.

Toplam işletme (enerji + elektrot maliyeti) maliyetinin çözelti hacmi, giderilen boya ve KOİ açısından değerlendirildiğinde, enerji tüketimi Fe elektrotu için daha düşük olurken (Fe =75 A/m²: 0,504 \$/m³, 1,697 \$/kg boya, 4,676 \$/kg KOİ ; Al=100A/m²: 1,489 \$/m³, 6,238 \$/kg boya, 9,687 \$/kg KOİ), Al elektrotları için daha yüksektir. Bu sonuçlara göre alüminyum ve demir elektrotlarının kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesinde sulu çözeltilerden reaktif boya (Reactive Orange 16) gideriminde yüksek kirletici giderme verimleri elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Su Kirliliği Kontrolü ve Yönetmeliği, Tablo 10.1, 2004.
- [2]. M.T. Özgürses, GYTE, Müh. ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 2003, 63
- [3]. F.E. Kocaer, U.Alkan, *Uludağ Üniv. Mim Müh Fak Dergisi* cilt 7, No:1, 2002, 47-55
- [4]. R. Jain, V.K. Gupta, S. Sikarwa, *Journal of Hazardous Meterials*, 2010, 182, 479-756
- [5]. G. Dönmez, *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 3, 2002, 363-366
- [6]. Alinsafi, ve diğ., *Process intensification*, 44, 4, 2005, 461-470
- [7]. Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, S:J. Allen M.N. Ahmad, *Water Research*, 34, 3, 2000, 927-935
- [8]. M. Okur, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 28, 4, 2013, 777-785
- [9]. S. Arora, S.H. Saini, K.Singh, *Coloration Technology*, 121, 2005, 298-303
- [10]. H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 35, 2005, 219-238
- [11]. M. Arami, N.Y. Limaee, N.M. Mahmoodi, N.S. Tabrizi, *J. Haz. Mat.*, 135, 2006, 171-179
- [12]. J.F. Osma, V. Saravia, J.L. Toca-Herrera, S.R. Couto, *J. Haz. Mat.*, 147, 2007, 900-905
- [13]. R. Gong, Y. Jin, J. Chen, Y. Hu, J. Sun, *Dyes and Pigments*, Cilt 73, 2007, 332-337
- [14]. M.T.F. Tabrizi, D. Glasser, D. Hildebrandt, 2011, *Chem. Eng. J.*, 166 (2), 2011, 662-668
- [15]. S. Zodi, B. Merzouk, O. Potier, F. Lapique, J.P. Leclerc, *Sep. Purif. Technol.*, 108, 2013, 215-222
- [16]. V. Khandegar, A.K. Saroha, *Journal of Environmental Management*, 128, 2013, 949-963
- [17]. Yurtsever, O. Cinar, E. Sahinkaya, *Journal of Membrane Science*, 511, 2016, 228-237
- [18]. Y. Demirci, L.C. Pekel, M. Alpbaz, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 2015, 2685 - 2693
- [19]. M. Kobya, O. T. Can, M. Bayramoglu, *Journal of Hazardous Materials B100*, 2003, 163-178
- [20]. M.Y.A. Mollah, ve diğ., *Journal of Hazardous Materials B109*, 2004, 165-171
- [21]. Romanov, M. Kobya, A. Dimoğlu, *İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp.*, 2000, 67-74
- [22]. Ş. Delipınar, GYTE Müh. ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 2007, 81s.
- [23]. T. Picard, G. Cathalifaund, M. Mazet, C. Vandesteendam, *J. Environ. Monit.* 2, 2000, 77-80
- [24]. O.T. Can, M. Bayramoğlu, M. Kobya, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2002, 3391-3396
- [25]. Gurses, M. Yalcin, C. Dogan, *Waste Manage.* 22, 2002, 491-499.
- [26]. M. Rebhun, M. Lurie, *Water Sci. Technol.* 27, 1993, 1-20
- [27]. M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, *Journal of Haz. Mat.*, B84, 2001, 29-41
- [28]. Ç. Çiftçi, GYTE Müh., ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 2007, 76
- [29]. J.S. Do, M.L. Chen, *Journal of Applied Electrochemistry.*, 24, 1994, 785-790
- [30]. Ü.B. Öğütveren, S. Koparal, *Journal Environmental Studies*, 42, 1992, 41-52.