

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFİT DESTEKLİ ELEKTROKOAGÜLASYON İLE AZO
BOYA GİDERİMİ: PROSES OPTİMİZASYONU

SERTEL GÖRÜCÜ

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFİT DESTEKLİ ELEKTROKOAGÜLASYON İLE AZO BOYA
GİDERİMİ: PROSES OPTİMİZASYONU

SERTEL GÖRÜCÜ

Prof. Dr. Sevil VELİ
Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Prof. Dr. Nevim GENÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Prof. Dr. Senar AYDIN
Jüri Üyesi, Necmettin Er. Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 29.06.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı, beyan ederim.

■ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

□ Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler tarafından.....no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Sertel GÖRÜCÜ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma iznini Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- ☒ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Sertel GÖRÜCÜ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yaşadığımız çevre ve insan sağlığını tehdit eden en tehlikeli faktörlerden biri tekstil atıksularıdır. Boya içeren bu atıksular alıcı ortama desarj edildiğinde sucul ortamdaki yaşama zarar vermektedir. Boya giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı; adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve bu proseslerin birlikte yürütüldüğü hibrit proses ile azo yapıda bir tekstil boyasının, sulu çözeltiden giderimi üzerine Yüzey Yanıt Yöntemi ile arıtımının incelenmesidir. Adsorpsiyon ve hibrit proste adsorbent olarak grafitin ham hali tercih edilmiştir. Elektrokoagülasyon ve hibrit proste anot ve katot olarak alüminyum elektrotlar kullanılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamda her türlü imkan sağlayan ve desteğini her daim hissettiren danışmanım Prof. Dr. Sevil Veli'ye saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım ve tezimi hazırlama aşamasında bana desteklerini ve yardımlarını sunan Dr. Çisil Gülümser'e ve Arş. Gör. Mesut Sezer'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgi, saygı ve destekleriyle her zaman yanımda olan muhteşem annem Begüm Görücü' ye ve rahmetli tiyatro yazarı babam Yıldırım Görücü' ye sonsuz minnetlerimi sunarım.

Temmuz-2022

Sertel GÖRÜCÜ

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Boya Ve Boyar Maddelerin Genel Özellikleri.....	3
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	4
2.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler	5
2.2.3. Uygulama Alanlarına Göre Boyar Maddeler.....	6
2.3. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler	9
2.3.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri	9
2.3.1.1. Adsorpsiyon	9
2.3.1.2. İyon Değişimi.....	16
2.3.1.3. Membran Proses	16
2.3.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri.....	19
2.3.2.1. Aerobik Arıtma Yöntemi	19
2.3.2.2. Anaerobik Arıtma Yöntemi.....	20
2.3.2.3. Biyosorpsiyon Arıtma Yöntemi	20
2.3.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	20
2.3.3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)	20
2.3.3.2. Çöktürme-Yüzdürme.....	21
2.3.3.3. Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri	22
2.4. Elektrokoagülasyon / Adsorpsiyon Hibrit Yöntemi	31
2.5. Hibrit Yöntem Kullanılarak Yapılmış Bazı Literatür Çalışmaları.....	31
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	34
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	34
3.1.1. Adsorbat.....	34
3.1.2. Adsorbent.....	34
3.1.3. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	35
3.1.4. Kullanılan Cihazlar	35
3.2. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	36
3.3. Boyar Maddenin Maksimum Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	36
3.4. Adsorpsiyon, Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon Hibrit Prosesinin Yüzey Yanıt Yöntemi İle Optimizasyonu	38
3.4.1. DR243 Boyar Maddesinin Adsorpsiyon İle Boya Giderimi.....	38
3.4.2. DR243 Boyar Maddesinin Elektrokoagülasyon Prosesi İle Boya Giderimi	40

3.4.3. DR243 Boyar Maddesinin EK/AD Hibrit Prosesi İle Boya Giderimi	42
3.5. Boya Giderim Analizleri.....	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	46
4.1. Adsorpsiyon Prosesi İle Boya Giderimi	46
4.1.1. BBT Deney Tasarımı İle Boya Giderimi (Adsorpsiyon).....	46
4.1.2. Adsorpsiyon İle Boya Giderimi İçin Optimizasyon Deneyleri	54
4.1.3. Adsorpsiyon İle Boya Giderimi İçin Doğrulama Deneyleri.....	55
4.2. Elektrokoagülasyon Prosesi İle Boya Giderimi.....	56
4.2.1. BBT Deney Tasarımı İle Boya Giderimi (Elektrokoagülasyon)	56
4.2.2. Elektrokoagülasyon İle Boya Giderimi İçin Optimizasyon.....	64
4.2.3. Elektrokoagülasyon İle Boya Giderimi İçin Doğrulama Deneyleri	65
4.3. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon Hibrit Prosesi İle Boya Giderimi.....	67
4.3.1. BBT Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon Deney Tasarımı İle Boya Giderimi	67
4.3.2. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon İle Boya Giderimi İçin Optimizasyon	77
4.3.3. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon İle Boya Giderimi İçin Doğrulama Deneyleri.....	79
4.4. Grafitin SEM Görüntüleri	80
4.5. Maliyet Analizi	81
4.5.1. AD Maliyet Analizi	81
4.5.2. EK Maliyet Analizi.....	82
4.5.3. Hibrit Proses Maliyet Analizi	83
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR.....	87
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması	3
Şekil 2.2. Adsorbent türlerinin sınıflandırılması	16
Şekil 2.3. Elektrokoagülasyonun şematik gösterimi	24
Şekil 2.4. Elektrotların bağlantı şekilleri a) monopolar paralel (MP-P), b) monopolar seri (MP-S), c) bipolar seri (BP-S).....	28
Şekil 3.1. DR243 boyar maddesinin kimyasal yapısı	34
Şekil 3.2. Grafitin kimyasal yapısı.	35
Şekil 3.3. Kalibrasyon için hazırlanan boyar madde çözeltileri	36
Şekil 3.4. DR243 boyar maddesinin dalga boyu taraması.....	37
Şekil 3.5. DR243 boyar maddesi kalibrasyon eğrisi	37
Şekil 3.6. <i>Direct Red 243</i> boyar maddesinin grafit adsorbenti ile adsorpsiyonu	40
Şekil 3.7. Adsorpsiyon sonrası DR243'ün boya giderimi	40
Şekil 3.8. Elektrokoagülasyon prosesi (a)deney düzeneği, (b)şematik gösterimi	42
Şekil 3.9. Elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit proses (a)deney düzeneği, (b)şematik görünümü.....	43
Şekil 4.1. Adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi için artıkların normal % olasılık değerlerine göre karşılaştırması	49
Şekil 4.2. Adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi için artıkların deney sırasına göre karşılaştırması	49
Şekil 4.3. Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi için tahmini değerlere karşı gerçek değerler dağılım grafiği	50
Şekil 4.4. Adsorpsiyon prosesi pH-adsorbent miktarı ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur	51
Şekil 4.5. Adsorpsiyon prosesi pH-süre ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur grafikleri.....	52
Şekil 4.6. Adsorpsiyon prosesi adsorbent miktarı-süre ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur grafikleri	53
Şekil 4.7. Adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği	53
Şekil 4.8. AD doğrulama deneyleri ile modelle hesaplanan boya giderim verimlerinin karşılaştırması	56
Şekil 4.9. Elektrokoagülasyon prosesiyle boya giderimi artık/normal % olasılık istatistiksel değerlendirmesi.....	59
Şekil 4.10. Elektrokoagülasyon prosesiyle boya giderimi artık/deney sırası istatistiksel değerlendirmesi	60
Şekil 4.11. Elektrokoagülasyon prosesi ile boya giderimi için gerçek değerlerle tahmini değerlerin karşılaştırması	61
Şekil 4.12. Elektrokoagülasyon prosesi pH-akım ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur	62
Şekil 4.13. Elektrokoagülasyon prosesi pH-süre ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur	62
Şekil 4.14. Elektrokoagülasyon prosesi akım-süre ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur	63
Şekil 4.15. Elektrokoagülasyon prosesiyle boya giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği.....	64

Şekil 4.16. EK doğrulama deneyleri ile modelle hesaplanan boya giderim verimlerinin karşılaştırması	66
Şekil 4.17. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit prosesiyle boya giderimi artık/normal % olasılık istatistiksel değerlendirmesi.....	70
Şekil 4.18. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit prosesiyle boya giderimi artık/deney sırası istatistiksel değerlendirme.....	71
Şekil 4.19. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit prosesi ile boya giderimi için tahmini değerlere karşı gerçek değerler	72
Şekil 4.20. Hibrit proses ile pH-akım ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur	73
Şekil 4.21. Hibrit proses ile pH-akım ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur	74
Şekil 4.22. Hibrit proses ile pH-süre ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur	74
Şekil 4.23. Hibrit proses ile akım-adsorbent miktarı ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur.....	75
Şekil 4.24. Hibrit proses ile akım-süre ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur	76
Şekil 4.25. Hibrit proses ile adsorbent miktarı-süre ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur.....	76
Şekil 4.26. Elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit proses ile boya giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği	77
Şekil 4.27. Hibrit proses doğrulama deneyleri ile modelle hesaplanan boya giderim verimlerinin karşılaştırması	79
Şekil 4.28. Grafitin 1k boyutlu ve farklı açılardan SEM görüntüleri a-b) ham c-d) adsorpsiyon sonrası e-f) hibrit proses sonrası.....	80
Şekil 4.29. AD, EK ve hibrit proses maliyet karşılaştırması	84

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Kullanım şekillerine göre boya çeşitlerinin sınıflandırılması.....	8
Tablo 2.2. Fiziksel arıtma yöntemleri avantaj ve dezavantajları	18
Tablo 2.3. Kimyasal arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	31
Tablo 3.1. Adsorpsiyon deneyi bağımsız değişkenleri ve BBT deseni.....	38
Tablo 3.2. Elektrokoagülasyon deneyi bağımsız değişkenleri ve BBT deseni.....	41
Tablo 3.3. Hibrit proses bağımsız değişkenleri ve BBT deseni	44
Tablo 4.1. Adsorpsiyon prosesi ile boya giderim deney sonuçları.....	46
Tablo 4.2. Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi ANOVA tablosu.....	47
Tablo 4.3. Adsorpsiyon için kodlanmış terimler katsayılar tablosu	48
Tablo 4.4. Senaryo 1 için optimizasyon çözümleri (adsorpsiyon)	54
Tablo 4.5. Senaryo 2 optimizasyon çözümleri (adsorpsiyon)	54
Tablo 4.6. Adsorpsiyon doğrulama deneyleri	55
Tablo 4.7. Elektrokoagülasyon prosesi ile boya giderimi deney sonuçları	57
Tablo 4.8. Elektrokoagülasyon prosesi ile boya giderimi ANOVA tablosu	58
Tablo 4.9. Elektrokoagülasyon kodlanmış terimler bazında katsayı tablosu	58
Tablo 4.10. Senaryo 1 optimizasyon çözümleri (elektrokoagülasyon)	64
Tablo 4.11. Senaryo 2 optimizasyon çözümleri (elektrokoagülasyon)	65
Tablo 4.12. Elektrokoagülasyon doğrulama deneyleri.....	66
Tablo 4.13. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi deney sonuçları.....	67
Tablo 4.14. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi ANOVA tablosu	68
Tablo 4.15. Hibrit proses için kodlanmış terimler katsayılar tablosu.....	69
Tablo 4.16. Senaryo 1 için optimizasyon çözümleri (hibrit proses).....	78
Tablo 4.17. Senaryo 2 optimizasyon çözümleri (hibrit proses).....	78
Tablo 4.18. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon doğrulama deneyleri	79
Tablo 4.19. AD ile maliyet hesabında uygulanan şartlar	82
Tablo 4.20. AD ile boya giderim maliyeti.....	82
Tablo 4.21. EK ile maliyet hesabında uygulanan şartlar	82
Tablo 4.22. EK ile boyar giderim maliyeti.....	82
Tablo 4.23. Hibrit proses ile maliyet hesabında uygulanan şartlar	83
Tablo 4.24. Hibrit proses ile boya giderim maliyeti.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
-N=N-	: Azo bağı
W	: Çözünen elektrot miktarı (g/cm ²)
HCl	: Hidroklorik asit
•OH	: Hidroksil radikali
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
-CH=	: Metil
-NO ₂	: Nitro
E	: Boya giderim verimi (%)
-CN	: Siyanür
NaOH	: Sodyum Hidroksit

Kısaltmalar

AD	: Adsorpsiyon
BBT	: Box-Behnken Tasarımı
CI	: Colour Index (Uluslararası Boya Dizini)
DR243	: Direct Red 243 (Direkt Kırmızı 243 boyar maddesi)
EK	: Elektrokoagülasyon
EK/AD	: Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon Hibrit Prosesi
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
K.T.	: Kareler Toplamı
O.K.	: Ortalama Kare
S.D.	: Serbestlik Derecesi
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
VIF	: Variance Inflation Factor (Varyans Enflasyon Faktörü)
YYY	: Yüzey Yanıt Yöntemi

GRAFİT DESTEKLİ ELEKTROKOAGÜLASYON İLE AZO BOYA GİDERİMİ: PROSES OPTİMİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada; adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve bunların birlikte uygulandığı hibrit proses ile direkt azo boyanın sulu çözeltiden giderimi boya üzerinden incelenmiştir. Yüzey Yanıt Yöntemi (YYY) ile deneysel tasarım hazırlanmış, her bir proses için belirlenen bağımsız değişkenlerin boya giderimi üzerine etkileri araştırılmış ve optimum şartları belirlenmiştir. Üç proses için de Box-Behnken Tasarımı (BBT) uygun görülmüştür.

Adsorpsiyon ve hibrit proseste adsorbent olarak grafit kullanılmıştır. Grafitin ham hali adsorpsiyon ve hibrit prosesler sonrası yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde 100 mL hacimde farklı pH (2-10), adsorbent miktarı (0,1-1,5 g) ve sürede (15-60 dk) deneyler gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyonda ise 500 mL hacimde 2 anot 2 katot olmak üzere monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotlar farklı pH (2-10), akım yoğunluğu (6,66-33,33 A/m²) ve sürede (5-15 dk) deneyler yapılmıştır. Hibrit proseste 500 mL hacimde farklı pH (2-10), akım yoğunluğu (6,66-33,33 A/m²), adsorbent miktarı (0,5-2,5 g) ve sürede (5-15 dk) deneyler tamamlanmıştır.

Adsorpsiyonda optimum şartlarda pH 2, adsorbent miktarı 1,46 g ve 41 dakika sürede en yüksek boya giderimi elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde optimum koşullarda en yüksek boya giderimi pH 6,87, akım 0,47 A ve 10 dakika sürede gerçekleşmiştir. Hibrit proseste ise optimum şartlarda pH 6,25, akım 0,41 A, adsorbent miktarı 0,56 g ve 8 dakika sürede boya giderimi gerçekleşmiştir. Hibrit proses az adsorbent miktarı ve sürede etkili bir yöntem olarak görülmüştür. Tüm proseslerde boya giderimine en çok etki eden parametrenin pH olduğu gözlenmiştir. Her bir proses için maliyet analizi yapılmış hibrit prosesin adsorpsiyon ve elektrokoagülasyona göre daha az maliyetli olduğu görülmüştür. Özellikle azo boyanın kısa sürede giderimi için hibrit prosesin etkili bir alternatif olduğu, alüminyum elektrotlar ile yüksek boya giderimi elde edildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Azo Boya, Elektrokoagülasyon, Grafit, Hibrit Proses.

AZO DYE REMOVAL BY GRAPHITE-SUPPORTED ELECTROCOAGULATION: PROCESS OPTIMIZATION

ABSTRACT

In this study; The removal of direct azo dye from aqueous solution by adsorption, electrocoagulation and the hybrid process in which they are applied together was investigated on the basis of color. Experimental design was prepared with Surface Response Method (YYY), the effects of independent variables determined for each process on color removal were investigated and optimum conditions were determined. Box-Behnken Design (BBT) was found suitable for all three processes.

Graphite was used as adsorbent in adsorption and hybrid processes. The surface morphology of the graphite after adsorption and hybrid processes was analyzed by scanning electron microscopy. In the adsorption process, experiments were carried out at different pH (2-10), adsorbent amount (0.1-1.5 g) and time (15-60 minutes). In electrocoagulation, experiments were carried out with 2 anode and 2 cathode, monopolar parallel connected aluminum electrodes at different pH (2-10), current density (6.66-33.33 A/m²) and time (5-15 minutes). In the hybrid process, experiments were completed at different pH (2-10), current density (6.66-33.33 A/m²), adsorbent amount (0.5-2.5 g) and time (5-15 minutes).

In adsorption, pH 2, adsorbent amount of 1.46 g and the highest dye removal were obtained in 41 minutes under optimum conditions. In the electrocoagulation process, the highest dye removal was achieved at pH 6.87, current 0.47 A and 10 minutes under optimum conditions. In the hybrid process, the pH was 6.25, the current was 0.41 A, the adsorbent amount was 0.56 g and the dye was removed in 8 minutes. The hybrid process has been seen as an effective method with less adsorbent amount and time. It was observed that the most influential parameter on dye removal in all processes was pH. Cost analysis was made for each process and it was seen that the hybrid process was less costly than adsorption and electrocoagulation.

In particular, it has been observed that the hybrid process is an effective alternative for color removal of azo dye in a short time, and high color removal is achieved with aluminum electrodes.

Keywords: Adsorption, Azo Dye, Electrocoagulation, Graphite, Hybrid Process.

1. GİRİŞ

Çevre, insanların ve diğer canlıların sosyolojik, fiziksel, biyolojik ve ekonomik etkileşimlerde bulunduğu doğal ortama verilen addır. Canlı varlıkları etkileyen tüm dış etkenlere çevre tanımı yapılmaktadır. Dünya nüfustaki kontrolsüz artışlar ve sanayi devrimi ile birlikte çevre kirliliklerinde ciddi şekilde artış yaşanmıştır. Çevre kirliliği çeşitleri; su kirliliği, hava kirliliği, toprak kirliliği, gürültü kirliliği ve görüntü kirliliği olarak sınıflandırılmaktadır. Su kirliliği; nehir, deniz ve göl gibi ekosistemlerin kirlenmesine verilen genel addır. Su kirliliği kaynakları: sanayi atıkları, küresel ısınmadan kaynaklı buzulların erimesi, geri dönüştürülmeyen evsel atıklar, tarımda yanlış pestisit ve yanlış gübreleme, arıtılmayan evsel ve endüstriyel atıksulardır. (Sülcü, 2012).

Endüstriyel atıksular; tekstil, deri, boya, kozmetik, gıda, kağıt ve eczacılık gibi çeşitli endüstrilerden kaynaklanmaktadır. Alıcı ortamlara verdiğimiz bu çeşitli boyar madde bulunan atık sular insan ve diğer canlıların sağlığı açısından kanserojenik ve mutajenik etkilere sahiptir (Balouchi ve diğ., 2020). Yüksek boyar madde konsantrasyonu içeren sektörlerden biri de tekstil sektörüdür. Tekstil sektöründe boya prosesi sonrasında boya konsantrasyonunun yaklaşık %50'si atıksu olarak alıcı ortama verilmektedir. Bu tekstil sularının boyar madde konsantrasyonu 10-200 mg/L arasında değişim göstermektedir. Nehir ve göl gibi hassas sucul ekosistemlere bu boyar madde konsantrasyonu yüksek atıksuların deşarj edilmesi sucul ortamdaki ışık geçirgenliğinin azalması, sudaki çözünmüş oksijenin azalması ve canlılar için toksik etkilere neden olmaktadır (Bellebia ve diğ., 2009).

Günümüzde atıksulardan boyar maddeleri gidermek için çeşitli biyolojik, fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler (elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon, elektroflotasyon), koagülasyon, flokasyon, iyon değişimi, ileri oksidasyon yöntemleri (ozonlama, fenton, uV/hidrojen peroksit, vb.), biyolojik indirgeme ve adsorpsiyon bu yöntemlere örnek olarak verilmektedir. (Bellebia ve diğ., 2009). Bu yöntemlerde verim genellikle yüksektir ancak yüksek konsantrasyonda kimyasal ilavesi ve yüksek enerji maliyeti oluşturmamasından dolayı farklı yöntemler tercih edilmeye başlanmıştır.

Elektrokimyasal yöntemlerin arasında elektrokoagülasyon (EK) yöntemi, enerji verimliliği, kolay uygulanabilirliği, proses sırasında çamur oluşumunun az olması, güvenli olması ve çok yönlü bir proses olmasından dolayı endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Basit, güvenilir ve ekonomik bir yöntem olmasıyla birlikte kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), bulanıklık, boya giderimi, ikincil kirlilik oluşturmaması ve fazladan kimyasal ilavesi edilmemesi gibi avantajları bulunmaktadır (Aouni ve diğ., 2017).

Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbentlerin doğada kolay bulunabilmesi, ucuz olması ve enerji verimliliği sağlamasından dolayı boyar madde içeren atıksuların boya gideriminde kullanılmaktadır (Nigri ve diğ.,2020). Bu çalışmada kullanılan grafit adsorbenti ağır metal ve boyar madde içeren atıksuların gideriminde çok etkili olduğu gözlemlenmiştir (Nguyen ve diğ., 2019).

Geleneksel elektrokoagülasyon prosesinde katot yüzeyinde oksit film tabakası oluşarak prosesin enerji verimliliğini düşürmektedir. Bu dezavantajı gidermek için elektrokoagülasyon sistemine adsorbent ilave edilerek sistemin enerji verimliliği arttırılmıştır. Elektrokoagülasyon sistemine adsorbent ilave edilmesi adsorpsiyon/elektrokoagülasyon hibrit yöntem olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda hibrit yöntem boyar madde ve diğer kirleticilerin gideriminde etkili şekilde uygulanmaktadır. Metilen mavisi, nitrat, hümik asit, toplam organik karbon ve KOI gibi parametreler buna örnektir (Günay ve diğ., 2020)

Bu çalışmanın amacı adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve adsorpsiyon/elektrokoagülasyon hibrit yöntemi ile alüminyum elektrotlar varlığında grafit adsorbenti kullanılarak tekstil atıksularında bulunan Direct Red 243 boyar maddesini gidermek ve en uygun boya giderim parametrelerini adsorpsiyon (pH, adsorbent miktarı ve süre), elektrokoagülasyon (akım, pH ve süre) ve hibrit proses (adsorbent miktarı, pH, akım ve süre) için belirlemektir.

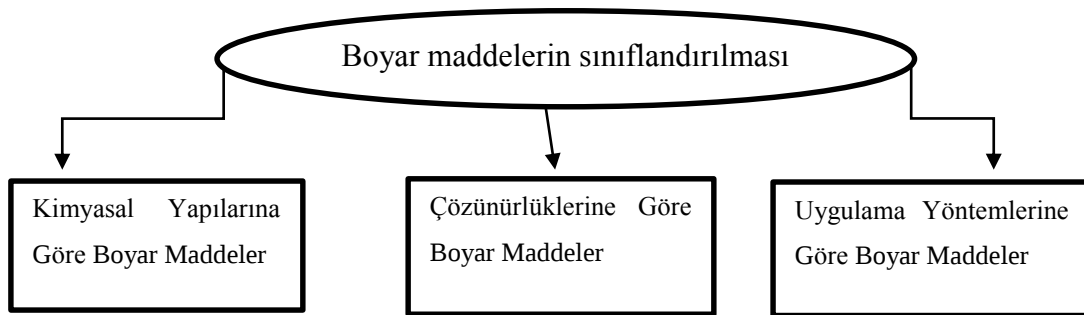
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boya Ve Boyar Maddelerin Genel Özellikleri

Boya, bir yüzeye uygulandığında koruyucu ve dekoratif özellik gösteren malzemelere verilen addır. Elyaf ve kumaş gibi maddeleri boyalı hale getirmeye yarayan malzemeler boyar madde olarak tanımlanmaktadır (Süzen, 2015). Boyar maddeler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal boyar maddeler; hayvanların derilerinden veya salı bezlerinden, bitkilerin de tohum, kök ve kabuklarından elde edilmektedir. Deneysel araştırmalarda ucuz ve kolay bulunabilen sentetik boyalar doğal boyalara göre daha fazla tercih edilmektedir (Pilatin ve Kunduhoğlu, 2013). 1856 yılında Perkin tarafından ilk sentetik boya keşfi yapılmıştır (Hunger, 2003).

2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Tekstil boyama proseslerinde boyaların uygulanabilmesi boyar maddenin iki özelliğine bağlıdır: Boyalılık ve elyafa tutunma özelliği. Boyalı organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içermektedirler (Aydın, 2018). Boyalar kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine veya uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadır (Hunger, 2003). Kimyasal yapıları ve uygulama yöntemi bilinen boyar maddeler “Colour Index (CI)” göre sınıflandırılmaktadır. Boyalar, kromofor adı verilen boyaya rengini katan atom gruplarından ve oksokrom olarak tanımlanan kromoforlara rengini veren elektron alıcı-vericilerden oluşmaktadır Azo ($-N=N-$), nitro ($-NO_2$), metil ($-CH_3$), kinoid ve karbonil ($-C=O$) grupları en önemli kromoforlardır. Hidroksil ($-OH$), karboksil ($-COOH$), amin ($-NH_2$) ve sülfonat ($-SO_3H$) grupları en önemli oksokromlardır (Santos ve diğ., 2007). Boyar maddelerin sınıflandırılması Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması (Hunger, 2003)

2.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyaların sınıflandırmasında en uygun yöntem boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmasıdır. Örnek olarak azo boyalar (uygun maliyetli, güçlü, çok yönlü), antrakinon boyalar (zayıf, pahalı) şekilde kolayca karakteristik özelliklerine göre sınıflandırma yapılabilir. Birçok kimyasal grubu içermekle birlikte boya kimyagerleri tarafından en sık kullanılan avantajlı bir sınıflandırma yöntemidir (Hunger, 2003). Boyar maddeler kimyasal özelliklerine göre nitrozo boyar maddeler, nitro boyar maddeler, azo boyar maddeler, azoik boyar maddeler, stilben boyar maddeleri, karotenoid boyar maddeler, difenilmetan boyar maddeler, triarilmetan boyar maddeleri, ksanten boyar maddeleri, akridin boyar maddeleri, kinolin boyar maddeleri, metin boyar maddeleri, tiyazol boyar maddeleri ve indamin boyar maddeleri olarak isimlendirilmektedir (Kiernan, 2001).

➤ Azo boyar maddeler

Organik boyaların en önemli kısmını azo boyar maddeler oluşturmaktadır. Kromofor olarak (-N=N-) grubu ile karakterize edilmektedir. En yüksek molar absorpsiyon değerine sahip kromofor grubu azo grubudur. Boya sınıfları içerisinde azo boyalar en çok boya çeşidine sahip sınıf olarak bilinmektedir. Azo boyaların genel formülü $Ar-N=N-R$ dir. R harfi aril fonksiyonel grubunun ifadesidir (Aydın, 2018).

Azo boyalar oksitleyici ajanlara karşı yüksek stabilite ve direnç göstermek amacıyla tasarlanmıştır. Tekstil atıksularıyla alıcı ortama deşarj edilen azo boya içeren atıksular bu yapılarından dolayı geleneksel arıtma yöntemleriyle arıtilamamakta ve çevreye toksik etki göstermektedir. Ayrıca bazı azo boyalar insan ve canlı sağlığı açısından mutajenik ve kanserojenik etkiye sahiptirler (Couto, 2007).

Azo boyaların sentezlenmesi genellikle birincil aminin diazotizasyonu ve bunun ardından amino ve hidroksi gruplarının birleşmesiyle gerçekleşmektedir (Benkhaya ve diğ., 2020).

Azo boyar maddeleri, moleküle bağlı azo grubunun sayısına göre monoazo, disazo ve trisazo boyar maddeleri olarak sınıflandırılmaktadır. Moleküle üçten fazla azo grup bağlı ise poliazo boyar maddeleri olarak adlandırılmaktadırlar (Aydın, 2018).

Azo boyar maddeler elde edilirken iki ayrı yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntem azo grubunun oluşturulması ikinci yöntem ise azo grubu bulunan bileşiklerle oluşan sentezlerdir (Başer ve İnancı, 1990).

Azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemi dört aşamadan oluşmaktadır:

- Kenetlenme tepkimeleri
- Aminlere nitro bileşiklerin eklenmesi
- Nitro bileşiklerinin indirgeme reaksiyonuna uğraması
- Amino bileşiklerinin okside edilmesi

Azo grubu bulunan bileşiklerle oluşturulan sentez yöntemi de dört aşamadan oluşmaktadır.

- Amino gruplarının açılması
- Amino azo bileşiklerine yer değiştirme yöntemi ile açıl grubunun eklenmesi
- Fenolik hidroksi gruplarının alkil veya açıl gruplarının eklenmesi
- Metal kompleks oluşumu

Boyar maddeleri uygulamak için bulundurduğu etkin gruplar ve taşıdığı özelliklere göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Anyonik boyar maddeler
- Azoik boyar maddeler
- Dispersiyon azo boyar maddeleri
- Katyonik azo boyar maddeler
- Hidrofob çözücülerde çözünen veya yağlarda çözünen azo boyar maddeler
- Pigment azo boyar maddeleri (Başer ve İnancı, 1990)

2.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler

Bu sınıflandırmada boyar maddeler suda çözünme ve suda çözünmeme durumlarına göre ikiye ayrılmaktadır. Asit, baz, reaktif, direkt ve mordan boyar maddeler suda çözünen

boyar maddelerdir. Solvent, azo, dispers, kükürt ve küp boyar maddeler suda çözünmeyen boyar maddelere örnektir (Rauf ve Ashraf, 2012).

➤ Suda çözünmeyen boyar maddeler

Kumaş veya diğer materyallere uygulanan suda çözünmeyen boyar maddeler substratta çözünen boyar maddeler, geçici çözünür boyar maddeler ve pigmentler olarak üçe ayrılmaktadır. Substratta çözünen boyar maddeler sentetik liflere uygulanmaktadır ve sıvı dispersiyonda ince dağılmış solvent ve dispers boya türlerini içermektedir. Geçici çözünür boyar maddeler, kimyasal reaksiyonlar sonucu suda çözünür hale gelerek kumaşa uygulandıklarında suda çözünmez hale gelirler. Küp ve sülfür boyalar bu türe örnektir. Pigmentler ise uygulandıkları ortamda küçük partikül boyutlarında mevcuttur. Substrata, polimer veya plastik gibi bileşenlerle tutunmaktadır (Keyikoğlu, 2018).

➤ Suda çözünen boyar maddeler

Boyar maddeler en az bir tuz oluşturabilen fonksiyonel gruplara sahiptirler. Boyar madde sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü fonksiyonel grup bulundurmuyorsa fonksiyonel gruplar sonradan eklenerek boyaya çözünürlük kazandırılabilir. Başlangıç maddelerinin iyonik grup bulundurması boyar madde sentezinde tercih edilmektedir. Suda çözünen boyar maddeler tuz oluşturan fonksiyonel grubun yapısına göre üçe ayrılmaktadır: katyonik suda çözünen boyar maddeler, anyonik suda çözünen boyar maddeler ve Zwitter iyon karakterli boyar maddeler (Taşçı, 2010).

2.2.3. Uygulama Alanlarına Göre Boyar Maddeler

➤ Reaktif boyar maddeler

Elyafı kovalent bağ oluşturan bu boyalar genellikle pamuk boyamada kullanılmakla birlikte az sıklıkla naylon ve yün boyamak için de kullanılabilir. Reaktif boyaların direkt boyalara avantajı boyama işleminin daha parlak yapılabilmesi, kimyasal yapılarının basit olması ve absorpsiyon spektrumlarının daha dar olması olarak ifade edilmektedir. Reaktif boyaların kimyasal sınıfları antrakınon, trifendioksazin, formazan ve azo boyar maddeleridir (Hunger, 2003).

➤ Dispers (Dağılan) boyar maddeler

Dispers boyalar, suda çözünmeyen boyar maddelerdir. $-\text{NO}_2$ ve $-\text{CN}$ gibi iyonik olmayan polar fonksiyonel gruplara sahip küçük yapıli boyar maddelerdir. Dağılımış parçacıklar oluşturarak polyester zincirleri ile tepkimeye girmesinden dolayı polyester boyama alanında kullanılan bir boyar madde türüdür (Raval ve diğ., 2017).

➤ Direkt boyar maddeler

Tekstil endüstrilerinde boyama ve baskı işlemlerinde en yaygın kullanılan boya direkt boyar maddelerdir (Hassaan ve diğ., 2017). Direkt boyalar suda çözünen ve anyonik boyalardır. Tekstil endüstrilerinde pamuk, ipek, yün, deri boyamada geniş kullanım alanına ve tekstil sektörünün %17'sine hakimdir (Garg ve diğ., 2019; Irshad ve diğ., 2021). Direkt boyalar yardımcı kimyasallar olmadan doğrudan elyafın üzerine tutunma eğilimi gösterirler (Süzen, 2015). Stilben, azo, ftalosiyanın, dioksazin, formazan, kinolon, antrakinin ve tiyazol direkt boyaların başlıca kromofor türleridir. Kolay uygulanabilirliğı ve geniş boya yelpazesine sahiptirler ancak yıkama işlemi sonrası düşük direnç göstermeleri reaktif boyalara göre daha az tercih edilmesine sebep olmaktadır (Burkinshaw ve Salihu, 2019; Rápó ve Tonk, 2021). Örnek olarak bu çalışmada kullanılan Direct Red 243 boyar maddesi verilebilir.

➤ Kúp boyar maddeler

Selülozik pamuklu kumaşların boyanmasında kullanılan kúp boyalar tekstil ve diğeri endüstrilerin atıksularındaki başlıca kirlilik kaynaklarındandır (Qayyum ve diğ., 2020). Suda çözünmeyen boyalardır. Selülozik elyaf ve pamuk boyama alanlarında kullanılmaktadır (Rápó ve Tonk, 2021).

➤ Kükürt boyar maddeler

Sülfür boyar maddeler yüksek sıcaklıkta amino ve nitro grupları bulunan amino bileşikleri ile sülfür bileşiklerinin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Pamuk ve selülozik elyafın boyanmasında kullanılmaktadır (Sevimli, 2000). Az sayıda bulunan boyar madde çeşitlerinden biridir. Düşük maliyeti ve proste iyi yıkanma özelliğı sebebiyle tercih edilmektedir (Hunger, 2003).

➤ Katyonik (Bazik) boyar maddeler

Sulu çözeltide katyonik tuz oluşturan boyar maddelere katyonik boyar maddeler denir. Substratın (kağıt, arilik, naylon vb.) anyonik yüzeyi ile tepkimeye giren bu katyonik tuzlar elektrostatik çekim kuvvetiyle yüzeye çekilirler (Kyzas ve diğ., 2013).

➤ Anyonik (Asit) boyar maddeler

Suda çözünen anyonik boyalardır. Kağıt, ipek, tekstil, deri ve doğal liflerin boyanmasında kullanılmaktadır (Donia ve diğ., 2009).

Kullanım şekillerine göre boya çeşitleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanım şekillerine göre boya çeşitlerinin sınıflandırılması (Hunger, 2003)

Boyar madde sınıfı	Uygulanan yüzey	Uygulama yöntemi	Kimyasal yapısı
Anyonik (Asit)	Kağıt, ipek ,yün, deri, naylon, mürekkepler	Nötrden aside çeviren banyolarında	Azo
Azoik	Selüloz asetat, suni ipek, pamuk, polyester	Bağlayıcı bileşen bulunan ve stabilize edilmiş diamonyum tuzu	Azo
Direkt	Naylon, polyester, mürekkepler, kağıt ve poliakrilonitril	Elektrot içeren nötr veya alkali banyoları	Azo, oksazin, ftalosiyanin, stilben
Dispers	Polyester, plastik, poliamit asetat, akrilik	Yüksek sıcaklık/basınçta sulu dispersiyon	Stiril, nitro, azo, benzodifuranon, antrakinon siyanin, hemisiyanin, diazahemisiyanin, difenilmetan, triarilmetan, azo, azin, ksanten, akridin, okzazin ve antrakinon
Katyonik (Bazik)	Polyester, kağıt, poliakrilonitril, mürekkepler	Asidik banyoları	
Mordan (Boya sabitleyici)	Anodize alüminyum, deri, yün	Krom tuzları ile bileşimleri	Azo ve antrakinon

Tablo 2.1. (Devam) Kullanım şekillerine göre boya çeşitlerinin sınıflandırılması

Boyar madde sınıfı	Uygulanan yüzey	Uygulama yöntemi	Kimyasal yapısı
Solvent	Vernikler, katı yağlar, benzin, lakeler, plastikler, mumlar	Yüzeyde (Substratta) çözünme	azo, trifenilmetan, antrakınon ve ftalosiyanın
Sülfür	Suni ipek ve pamuk	Sodyum sülfür ile kaplanmış ve lif üzerinde çözünmeyen kükürtlü ürünlere oksitlenmiş aromatik substrat	Belirsiz kimyasal yapılar
Küp	Yün, suni ipek ve pamuk	suda çözünmeyen boyalar sodyum hidrojen sülfid ile indirgenerek çözülür, ardından lif üzerinde yeniden oksitlenir	antrakınon (polisiklik kinonlar dahil) ve indigoitler

2.3. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Tekstil atıksuları yüksek boya, yüksek tuz (toplam çözünmüş katılar), yüksek BOI/KOI konsantrasyonuna sahip atıksulardır. Pamuk boyama endüstrisinden kaynaklı tekstil atıksularında bulunan reaktif boyar maddeler biyolojik arıtma yöntemleriyle arıtılması oldukça zordur. Boyar madde bulunan bu atıksular sucul ekosisteme zarar vererek canlı yaşamını tehdit etmektedir. Bu nedenle tekstil atıksuları sucul ortama deşarj edilmeden önce ekonomik ve verimli arıtılabilmesi için fiziksel, kimyasal, biyolojik ve hibrit yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin tekstil atıksuyunun arıtımında etkili oldukları tespit edilmiştir (Holkar ve diğ., 2016).

2.3.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

2.3.1.1. Adsorpsiyon

Bir maddenin yüzeyde veya ara yüzeyde birikmesine adsorpsiyon denir. Yüzeye tutunan maddeye adsorbat, taneciği veya molekülü tutan yüzeye adsorbent (adsorban), molekülün yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Adsorpsiyon yöntemi fiziksel, kimyasal ve

elektrostatik (iyonik) adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Demir ve Yalçın, 2014).

Atıksu arıtımında proses katı adsorbent ile boyarmadde bulunan sıvı arasında gerçekleşmektedir. Atıksuda bulunan boya giderimi konusunda adsorpsiyon etkili bir yöntemdir. Suda çözünen ve çözünemeyen organik kirleticileri gidermede %99.9 arıtma kapasitesine kadar ulaşmaktadır (Castañeda-Diaz ve diğ., 2017). Boya arıtımında verimin yüksek olması adsorbentlerin boyar maddeye karşı afinitesine (elektron ilgisi) bağlıdır.

➤ Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvvetleri veya moleküller arası düşük çekim gücünden meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzey üzerinde hareketli haldedir ve yüzeyde belli bir bölgeye bağlı değildir (Doğan, 2017) Adsorbent ile adsorbat arasında elektron alış veriş gerçekleşmemektedir. Fiziksel adsorpsiyonda gerçekleşen tepkimelerde aktivasyon enerjisi kullanılmayıp reaksiyon süresi oldukça kısa gerçekleşmektedir. Proses gerçekleşirken oluşan tepkimeler tersinirdir. (Çiftçi, 2021).

Fiziksel adsorpsiyon prosesi sırasında açığa çıkan ısı enerjisi 29,4- 73,5 kJ/mol dır. Aktivitesi yok olan adsorbentin yenilenmesi kolay şekildedir (Wilcox, 2012).

➤ Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, tanecik ile adsorplanmış molekül arasında tek tabakalı kimyasal bağlar oluşmaktadır. İyonik adsorpsiyon, iyonlar zıt yüklü yüzeyle etkileşime girmektedir. İyon yükünün artması adsorpsiyon potansiyelini arttırmaktadır (Topal, 2020). Kimyasal adsorpsiyon diğer adıyla kemosorpsiyon, adsorbent ile adsorbat arasında güçlü kovalent bağlar oluşması durumudur. Kimyasal adsorpsiyonda yüzey alanı geniş gruplar bazik organik gruplar ve inorganik metal oksitlerdir (Büyükbekar, 2021).

Fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaş gerçekleşmektedir çünkü proses aktivasyon enerjisine (147-735 kJ/mol) ihtiyaç duymaktadır. Sıcaklık arttıkça kimyasal adsorpsiyonun hızı da artmaktadır. Yüzey ve tanecikler arasında kovalent bağlar kuvvetli olduğundan tepkimeler tersinmezdir. Endüstriyel ve ticari alandaki uygulamalar için en

büyük dezavantajı yüksek sıcaklıklara kadar ısıtım işlem gerekliliği ve zor rejenerasyona uğramasıdır (Yu ve diğ., 2012).

➤ İyonik Adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, çözeltideki iyon yüklü adsorbat taneciklerin yüzey üzerindeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çekilmesiyle gerçekleşmektedir (Büyükbekar, 2021).

Yüzeye tutunan iyonlar ile aynı yüklü başka iyonlar aynı zamanda adsorbent yüzeyini terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilmektedir. İyonik adsorpsiyon birbirine zıt yüklü adsorbat ve adsorbent arasında gerçekleştiği için küçük çaplı olan ve elektriksel yükü fazla olan adsorbatlar daha güçlü adsorbe olmaktadır (Wada ve Kawabata, 2012).

Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

- pH
- Çözeltideki kirleticiler
- Boya başlangıç konsantrasyonu
- Adsorbent dozajı
- Partikül boyutu ve yüzey alanı
- Çözelti Sıcaklığı
- Karıştırma hızı
- Basınç
- Adsorbent yapısı
- Kirletici yapısı
- Katı sorbent aktivasyonu (Rápó ve Tonk, 2021)

➤ Boya başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Adsorpsiyon prosesini etkileyen en önemli faktörlerden biri boya başlangıç konsantrasyonudur. Bunun sebebi adsorpsiyon yüzeyindeki bağlanma bölgelerinin kullanılabilirliğini azaltması ya da artırması dolaylı yoldan boya giderim verimini etkilemektedir. Boya giderim verimi (E) ve kararlılıkla bağlı olan maksimum boya miktarı (q) ile gösterilmekte olup boya başlangıç konsantrasyonunu doğrudan ilişkilidir

(Terangpi ve Chakraborty, 2017; Yagub ve diğ., 2014). Giderim verimi ve maksimum boya miktarı Denklem 2.1 ve Denklem 2.2’de gösterilmiştir.

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2.1)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (2.2)$$

Burada: E (%) : verim, q (kararlı maksimum boya miktarı), C_i (başlangıç boya konsantrasyonu), C_f (son boya konsantrasyonu), m (adsorbent miktarı), V (sulu çözeltideki boya hacmi) ifade etmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonunda 3 farklı eğilim gözlemlenmektedir.

- Başlangıç konsantrasyonu arttıkça, giderme verimliliği azalması,
- Başlangıç konsantrasyonu arttıkça, giderme verimliliğinin de artması,
- Giderme verimliliğinde herhangi bir değişim olmaması (Rápó ve Tonk, 2021).

➤ Çözelti pH değerinin etkisi

Atıksu arıtımında adsorbent kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri çözelti pH’dır. Bunun sebebi pH’ın adsorpsiyon yapan molekülün yüzey alanının yapısında ve iyonizasyon derecesinde değişikliğe uğratmasıdır (Nandi ve diğ., 2009).

Adsorpsiyon kabiliyeti ve yüzey aktif merkezlerinin tipi sıfır yük noktası (pH_{pzc}) ile gösterilmektedir ve önemli bir faktördür. Bir yüzeyin elektrokinetik özelliklerini ölçmek ve tanımlamak için yüzey yükünün sıfır (pzc) olduğu pH sıfır yük noktası olarak adlandırılmaktadır (Yagub ve diğ., 2014).

Çözeltinin pH değeri; adsorbentin yüzey yükünü, çözeltideki iyonların rekabetini, adsorbentte bulunan fonksiyonel grupların aktivitesini ve çözeltideki kirleticilerin kimyasını etkilemektedir. Sulu boya çözeltisinin pH değeri asit (HCl) ve baz (NaOH) ile ayarlanmaktadır.

- Çözeltiye HCl eklendiğinde adsorbent yüzeyi protonlanıp elektrostatik çekim kuvvetleriyle anyonik boyaların yüzeye daha kolay bağlanma sağlamaktadır.

- Çözeltiliye NaOH ilavesinde ise adsorbent yüzeyi protonsuzlaşarak anyonik boya ile adsorbent yüzeyi arasında itici kuvvete sebep olmaktadır (Rápó ve Tonk, 2021).

➤ Adsorbent dozunun etkisi

Adsorbent dozajının önemi, belirli bir başlangıç konsantrasyonuyla adsorbent kapasitesini belirlemesinden dolayıdır (Şentürk ve Alzein, 2020).

Kroeker kuralında, artan adsorbent kütlesiyle birlikte sabit başlangıç konsantrasyondaki adsorbent hacmi azalmaktadır (Pernyeszi ve diğ., 2019).

Adsorbent miktarının artırılması, boya giderme performansı ve etkinliğini pozitif yönde etkilemektedir. Sabit kirletici konsantrasyonunda adsorbent dozajının artması, adsorpsiyon prosesinde aktif yüzey alanının artmasını ve aktif adsorpsiyon bölgeleri oluşturmasını sağlamaktadır (Ma ve diğ., 2020).

Boyar madde arıtımında iki sebepten dolayı giderme verimi düşmektedir:

1. Adsorpsiyon bölgeleri doymamış haldeyken adsorpsiyon için uygun yüzeylerin ve bölgelerin sayısının artması
2. Adsorbent partikülleri toplanıp veya yığılabirler. Bu yığılmalar adsorpsiyonda yüzey alanını azaltır ve difüzyonu zorlaştırır (Popa ve diğ., 2021).

➤ Adsorbent partikül boyutunun ve yüzey alanının etkisi

Adsorpsiyon ve heterojen kimyasal reaksiyonlarda partikül boyutu çok araştırma olmamasına karşın önemli faktör olabilmektedir (Stjepanović ve diğ., 2021).

Küçük partikül boyutlarındaki adsorbent daha yüksek spesifik yüzey alanı oluşturmaktadır. Spesifik yüzey alanı, katı malzemenin kütle birimi başına toplam yüzey alanı olarak tanımlanmaktadır. Spesifik yüzey alanını etkileyen faktörler: partikül boyutu, malzemenin yapısı ve gözenekliliği. Birim olarak m^2/g ile gösterilmektedir. (Šljivić-Ivanović ve Smičiklas, 2020).

Adsorbent partikül boyutunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi iki faktöre bağlıdır:

1. Boya molekülünün kimyasal yapısı (anyonik, katyonik, vb.) ve kimyası (hidrolize formlar oluşturma kapasitesi)
2. Adsorbentin yapısal özellikleri (gözeneklilik, sertlik ve polimerik zincirlerin kristalliliği) (Aljeboree ve diğ., 2017; Iqbal ve diğ., 2011).

Adsorpsiyon sırasında çözünmüş maddeler adsorbentin gözeneklerinde difüze olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi adsorbent yüzeyinde gerçekleştiği için adsorbentin yüzeyinin çok gözenekli ve geniş yüzey alanında olması işlemin verimli gerçekleşmesini sağlamaktadır. Fazla gözenek sayısı sayesinde gözenek hacmi 0.1-0.8 mL/g ve yüzey alanı ise 700-1500 m² /g arasında kapasitesi yükselmektedir. Kullanılan adsorbentin türüne ve miktarına göre adsorpsiyon kapasitesi değişmektedir (Myllymäki ve diğ., 2018).

➤ Çözelti sıcaklığının etkisi

Sıcaklık, arıtma sırasındaki tepkimeleri endotermik veya ekzotermik hale getiren önemli bir fiziko-kimyasal faktördür (Yeow ve diğ., 2021). Ayrıca adsorpsiyon kapasitesini güçlü oranda etkilemektedir (Badawy ve diğ., 2020).

Sıcaklık etkisi adsorbent ve kirleticiye bağlı olarak farklı şekilde adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Sıcaklık, adsorbatın kinetik enerjisini ve yüzey aktivitesini artırarak adsorpsiyon safsızlıklarının biyosorpsiyonu arttırmaktadır. Fakat sıcaklığın biyosorbentin fiziksel yapısına zarar verme ihtimali vardır.

- Sıcaklığın artmasıyla birlikte kimyasal tepkime hızı da artmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ($\Delta H_{\text{kemosorpsiyon}} = -200 \text{ kJ/mol}$) sıcaklık arttıkça daha yüksek adsorpsiyon verimliliği görülmektedir.
- Fiziksel adsorpsiyonda ($\Delta H_{\text{fizikosorpsiyon}} = -20 \text{ kJ/mol}$) ise sıcaklık arttıkça adsorbentin kimyasal yapısını bozarak adsorpsiyon verimini olumsuz yönde etkilemektedir (Rápó ve Tonk, 2021).

➤ Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızı arttıkça adsorbent ile adsorbat arasında çekim gücünden dolayı etkileşim arttığı için adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Adsorpsiyonun azalma durumu genelde karıştırma hızı belli bir seviyeye ulaştığında adsorbent ile adsorbat arasındaki bağın bozulması sebebiyle olmaktadır. Optimum karıştırma hızında adsorpsiyon değeri en yüksek seviyede olmaktadır (Topal, 2020).

➤ Adsorbent çeşitleri

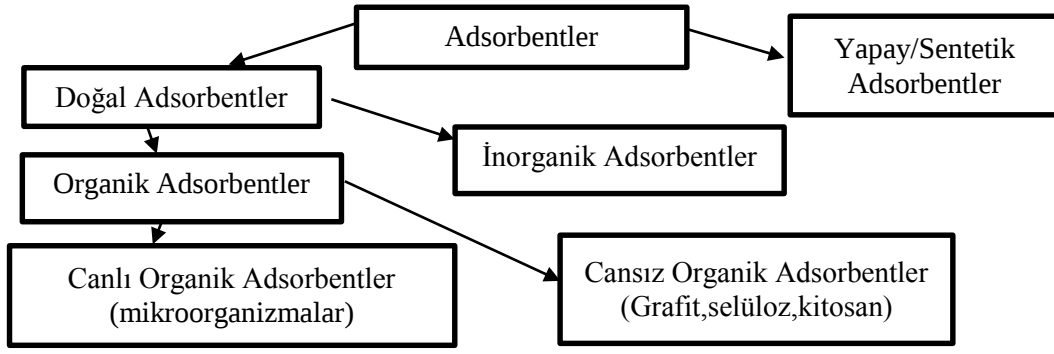
Gözeneklilik, yüzey alanı, gözenek boyutu ve kendilerine özgün yapılar her adsorbentte farklı şekilde bulunmaktadır (Pourhakkak ve diğ., 2021). Boyar madde içeren atıksuların arıtımında çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır: kitosan, selüloz, yumurta kabukları, pirinç, flören bazlı kovalent triazin çerçeve, karides, kil (Rápó & Tonk, 2021).

Adsorbentler doğal ve sentetik (yapay) adsorbentler olarak ikiye ayrılmaktadır. Doğal adsorbentler kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik adsorbentler olarak ikiye ayrılmaktadır. İnorganik adsorbentlere örnek olarak perlit, zeolit ve kil verilmektedir. Organik adsorbentler; canlı adsorbentler ve cansız adsorbentler olarak ikiye ayrılır. Cansız adsorbentler grafit, selüloz, reçine, kitosan ve meyve kabukları; canlı adsorbentlere ise mikroorganizmalar örnek verilmektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

Adsorbentlerde bulunması gereken özellikler:

- Yüksek dayanıklılık
- Türölü kirleticileri giderme kapasitesi
- Yüksek adsorpsiyon kapasitesi
- Çeşitli konsantrasyonlarda yüksek seçicilik
- Birden çok atıksu parametresine karşı etkin çalışabilme
- Düşük maliyet
- Çok gözeneklilik ve geniş yüzey alanı
- Hızlı kinetik
- Kolay rejenerasyon ve proseste tekrardan kullanılabilme (Mok ve diğ., 2020).

Adsorbent türlerinin sınıflandırması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Adsorbent türlerinin sınıflandırılması (Demir ve Yalçın, 2014)

2.3.1.2. İyon Değişimi

Birçok boyar madde anyonik ya da katyonik olduğundan iyon değiştirici reçinelerle arıtım sağlanmaktadır. İyon değişiminde reçineler doygunluğa ulaşmaya kadar atık su değişim bölgelerinden geçmektedir. Böylece anyonik ve katyonik boyalarda arıtım sağlanmaktadır. Reçine rejenerasyonunda adsorbent konsantrasyonunun azalmaması, çözünür boyaların arıtımını sağlaması ve procesten sonra solventin geri kazanılması avantajları olarak gösterilmektedir (Robinson ve diğ., 2001). Boyar madde arıtımında iyon değiştirici reçinelerin dispers boyalarda etkili olamaması ve doymuş olduklarında pahalı organik çözücüler kullanılarak yeniden reçinenin üretilmesi gerekliliği dezavantajlar olarak gösterilmektedir (Joshi ve diğ., 2004).

2.3.1.3. Membran Prosesi

Membran filtrasyonu tekstil boya banyolarından çıkan atıksuların arıtılması ve geri kazanılması için uygulanmaktadır. Membran prosesinde boyar maddeyi arıtmak ve boyama için kullanılan kimyasalların geri kazanılması, bu kimyasal boyar madde ve kimyasalların konsantre edilerek arıtılmış suyun elde edilmesini sağlamaktadır (Marcucci ve diğ., 2001).

Arıtmada kullanılacak olan membranın seçimi üç faktöre bağlıdır:

- Membranın gözenek boyutu: Gözeneklerden geçen ve geçemeyen maddeleri belirlemekte önemlidir.

b) Membran malzemesi: Kimyasal direnci ve kirlenmeye karşı membranın duyarlılığını belirlemektedir.

c) Membran şekli: Ön arıtmadaki gereklilikleri, arıtma verimliliği ve tıkanmaya karşı duyarlılığını belirlemektedir (Marcucci ve diğ., 2001).

Düşük işletme maliyeti, az alan kaplaması ve yüksek arıtım verimi sayesinde sentetik boyar maddeler çeşitli membran teknolojileri ile arıtılmaktadır. Bu membran çeşitleri aşağıda belirtilmiştir:

- Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon membranlarının gözenek boyutu 0.1-10 μm arasındadır. Bu gözenek boyutlarından dolayı atıksudan boyar madde giderimi kısıtlı olmaktadır. Proses düşük basınç farkıyla (2 bar) gerçekleşmektedir (Dasgupta ve diğ., 2015).

Boyar madde gideriminde mikrofiltrasyon uygulaması sadece kolloid boyanın boya banyosundan uzaklaştırılması ve asılı partiküllerin gideriminde kullanılmaktadır (Moradihamedani, 2021).

- Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon, çözeltide bulunan makromoleküller ve partiküllerin arıtımında kullanılan başka bir membran prosesidir. Kimya, gıda ve ilaç endüstrilerinden kaynaklı atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. Aynı zamanda tekstil endüstrisinde boyar maddde gideriminde kullanılmaktadır. Boyar maddenin moleküler ağırlığı ultrafiltrasyon membranının ağırlığından düşük olduğu için atıksudan boya arıtımı limitlidir (Moradihamedani, 2021).

Boyar madde arıtımında ultrafiltrasyon en fazla %90 verimle çalışmaktadır. Ancak poliviniden florür ve polietersülfon kaplı hidrofobik membran kullanıldığında bu oran %90'nın üzerine çıkmaktadır (Srivastava ve diğ., 2011).

- Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon, endüstriyel atıksulardan boyar maddenin arıtılması ve geri dönüştürülmesinde sıklıkla kullanılan ve umut vaat eden bir teknolojidir (Moradihamedani, 2021)

Nanofiltrasyon membranları, düşük ağırlıklı moleküle sahip reaktif boyar maddeler ve boya yardımcı maddeler gibi organik bileşikleri tutmaktadır. Boyahanelerden kaynaklı atıkların arıtılmasında boya konsantrasyonunun dışında tuz konsantrasyonu ve basınç da önemli yer tutmaktadır (Allègre ve diğ., 2006).

Konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesinden dolayı nanofiltrasyonda debinin azalması kaynaklı sorunlar yaşanmaktadır (Al-Amoudi ve Lovitt, 2007).

- Ters osmoz

Ters osmoz, tekstil atıksularından kaynaklı iyonların ve makromoleküllerin arıtılmasında etkilidir. Arıtılan atıksular boyasız ve düşük konsantrasyonda toplam tuza sahiptir. Yüksek tuz konsantrasyonu ve yoğun polimerik membran kullanımından dolayı oluşan yüksek osmotik basınç ters osmoz sistemini olumsuz etkileyip arıtma verimini düşürmektedir (Dasgupta ve diğ., 2015). Fiziksel arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Fiziksel arıtma yöntemleri avantaj ve dezavantajları (Samsami ve diğ., 2020)

Fiziksel Arıtma Yöntemleri		
Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
Adsorpsiyon	Basit ve uygulanabilirlik, geniş ölçekte boyar madde türlerine karşı etkililik, yeniden üretilebilen adsorbent	Adsorbentlerin yeniden üretilmesi maliyetli olabilir
İyon Değişimi	Düşük maliyet ve yüksek verim, yeniden üretilebilir olması	Tüm boyar madde türlerine karşı etkili olamama
Membran Prosesi	Etkili ve kullanışlı yöntem	Düzenli ekipman bakımı gerekliliği, membran tıkanması

2.3.2.Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtma yöntemleri; maliyetinin düşük olması, daha az çamur oluşumu ve alıcı ortamlara zararlı yan ürünler oluşturmaması sebebiyle tekstil atıksularının arıtımında kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine oranla daha fazla tercih edilmektedir (Yıldız, 2008).

Sentetik boyaları parçalaması ve absorbe etmesi gibi özellikleri sebebiyle alg, mantar, maya ve bakteri gibi biyolojik canlılar boyar madde giderim proseslerinde kullanılmaktadır. Biyolojik bozunma (biyoremediyasyon) diğer arıtma yöntemlerine göre daha çevre dostu, ekonomik ve kolay uygulanabilir. Bu biyolojik canlılar sentetik boyalarda bulunan kromoforların parçalanması sonucu daha az toksik madde içeren bileşiklere dönüşmesini sağlayarak boya giderimine yardımcı olmaktadır (Bhatia ve diğ., 2017).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda sentetik boya (azo boya vb.) ve boya katkı maddelerinin aerobik ortamda giderilebildiği tespit edilmiştir (Sarayu ve Sandhya, 2012).

2.3.2.1.Aerobik Arıtma Yöntemi

Tekstil atıksuları pH değişimlerine duyarlı olan biyolojik arıtma tesislerinde giderim zorluklarına sebep olmaktadır. Aktif çamur sistemlerinde boyar madde bileşiği biyolojik olarak zor indirgenmekte veya kimyasal olarak aktif olamamaktadır. Mikroorganizmalar, atıksuda bulunan ve suda iyi çözünen azo, direkt ve bazik boyaları absorbe ederek boya giderimini sağlamaktadırlar (Kocaer ve Alkan, 2002).

Sentetik boyaların aerobik ortamda parçalanmaya dirençli olmasının sebebi boyar maddenin molekül ağırlığının yüksek olması ve oksidatif etkilere karşı boyalarının azalmamasıdır (Willmott ve diğ., 1998).

Örnek olarak *Phanerochaete chrysosporium* olarak bilinen beyaz çürükçül küf, lignin peroksidaz ve manganaze bağlı peroksidaz enzimlerini salgılayarak aerobik ortamda boyar madde parçalamada başarılı olmuştur (Kocaer ve Alkan, 2002).

2.3.2.2.Anaerobik Arıtma Yöntemi

Boyalar anaerobik şartlar altında metabolizmanın biyo-dönüşüm ürünü olan parçalamayı sağlayan dört elektronlu aminlerle kolayca parçalanmaktadır. Organik bir karbon/enerji kaynağıyla metanojenik koşullarda boya giderimi sağlanmaktadır. Nişasta, asetat, glikoz, etanol, tapyoka ve peynir altı suyu gibi substratlar boya boya giderici olarak kullanılmıştır. Metanojenik ve asidojenik bakteriler boyar maddelerin boya bozunmasına katkı sağlamaktadır (Sarayu ve Sandhya, 2012).

2.3.2.3.Biyosorpsiyon Arıtma Yöntemi

Biyosorpsiyon, kimyasal maddelerin mikrobiyal kütlede birikmesi ya da adsorpsiyona uğramasına verilen addır. Mikroorganizmaların tekstil atıksularıyla olan etkileşimleri boyar maddenin kimyasal yapısına ve mikrobiyal kütlenin kimyasına bağlıdır. Bundan dolayı tekstil atıksularında mikroorganizmanın cinsi ve boya türüne göre farklı kapasiteler ve bağlanma hızları oluşmaktadır. Biyosorpsiyonun en avantajlı olduğu atıksu karakteristiği boyar madde içeren atıksuyun aşırı toksik bulunduğu durumlardır (Robinson ve diğ., 2001).

2.3.3.Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyayı ve teorilerini kullanarak boyar madde giderimini sağlayan yöntemlere kimyasal arıtma yöntemleri denir. Geleneksel kimyasal arıtma yöntemleri; ozonlama, Fenton reaksiyonları, fotokimyasal prosesler, ileri oksidasyon prosesleri, oksidasyon, uV ışınları ve elektrokimyasal yöntemlerdir (Katheresan ve diğ., 2018).

Elektrokimyasal yöntemler dışındaki kimyasal yöntemler, fiziksel ve biyolojik arıtma yöntemlerine göre daha maliyetli proseslerdir. Reaktörler için fazla enerji harcaması, uygun ekipman ihtiyacı, yüksek dozda kimyasal ilavesi kimyasal arıtma yöntemlerinin dezavantajlarıdır. Ayrıca boyar madde giderimi sırasında ikincil kirleticiler arıtmada sorunlara yol açmaktadır (Samsami ve diğ., 2020).

2.3.3.1.İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Belirli sıcaklık, basınç, oksitleyici ajan ve uV ışık şartlarında ileri oksidasyon prosesleri (İOP) gerçekleşir ve atıksu arıtımında kullanılırlar (Zaviska ve diğ., 2009).

Endüstriyel atıksularda bulunan parçalanamayan organik kirleticileri gidermede geleneksel arıtma yöntemlerine göre ileri oksidasyon yöntemleri (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/uV , H_2O_2/uV , $O_3/H_2O_2/uV$, Fe^{2+}/uV) daha avantajlı olmaktadır. İOP'ler oksitleyici ve reaktif olan serbest radikallerin oluşumuyla atıksu arıtımı gerçekleştirilir. Serbest radikaller yüksek oksitleyici yapıları sayesinde İOP'ler atıksu arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu radikallerin üretimi tek oksitleyici olarak ya da Fenton reaktifinde hidrojen peroksit demir iyonları, ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2) ile olan kombinasyonları ile elde edilmektedir (Sundararaman ve diğ., 2009). İleri oksidasyon prosesi hidroksi radikalini üretilmesine dayanan prosestir. Hidroksi radikalini, fotokataliz, ozon, H_2O_2 veya uV ışınlarının kullanımı ile üretilmektedir. $OH\bullet$ radikalini birincil sorumluluğu atıksudaki organik bileşenlerin ayrışmasıdır (Krishnan ve diğ., 2017). Atıksuda bulunan organik bileşenlerin hidroksi radikalleri ile parçalanması aşağıdaki denklemlerde belirtilmiştir (Sundararaman ve diğ., 2009).



2.3.3.2.Çöktürme-Yüzdürme

Bu arıtma yönteminde koagülantlar güçlü karıştırma koşullarında sisteme eklenmektedir. İnce dağılmış olan parçacıkların iyon yükü azalır ve koagülantlar sayesinde nötr hale gelirler. Sisteme flokülantlar eklenerek ince dağılmış parçacıklar birleşerek daha büyük parçacıklar oluşturular. En son olarak büyük parçacıklar çöktürme yöntemi ile atıksudan uzaklaştırılır (Ahmad ve diğ., 2015; Samsami ve diğ., 2020).

Çöktürme – yüzdürme prosesi katyonik boyalara karşı etkili olamamaktadır çünkü katyonik boyaların kimyasal yapısı çökmeye uygun değildir. Aynı durum mordan, reaktif, direkt, asit ve küp boyalar için de geçerlidir. Proses sırasında yoğun çamur oluşumu ve ilave kimyasal ihtiyacı sistemin boyar madde giderimindeki dezavantajları olarak gösterilmektedir (Atabey, 2019).

Endüstriyel atıksularda bulunan boyar maddeleri gidermek için *Tamarindus Indica*, *Moringa oleifera*, *Musa genus* ve *Azadirachta indica* gibi yüksek verim sağlayan doğal materyaller koagülant olarak kullanılmıştır (Mathuram ve diğ., 2018).

2.3.3.3.Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri

1889 senesinde ilk kez İngiltere’de elektrokimyasal yöntem kullanılarak su arıtımı gerçekleştirilmiştir (Sahu ve diğ., 2014). Dünya çapında artan içme suyu talebinden dolayı son yirmi yılda elektrokimyasal yöntemler büyük önem kazanmıştır (Ahmad ve diğ., 2015). Elektrokimyasal arıtma yöntemleri; elektrokoagülasyon, (elektroflokülasyon), elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Särkkä ve diğ., 2015).

➤ Elektrokoagülasyon

Bu proses atıksuda bulunan organik kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır. İki metal elektrot doğru akım kaynağına bağlanır ve reaktörde koagülant partiküller oluşturulur. Anotta demir veya alüminyum koagülant ajan ve katalizör görevi üstlenirken, katotta hidrojen gazı oluşumu gözlenmektedir (Chellam ve Sari, 2016).

Elektrokoagülasyon; kolay işletim, düşük maliyet, kısa alıkoyma süresi, atık çamur oluşturmama ve fazladan kimyasal ilavesine gerek olmaması gibi avantajlara sahip bir elektrokimyasal sistemdir (Ruan ve diğ., 2019). Elektrokoagülasyon, geleneksel koagülasyona göre az çamur üretmesi, hızlı boyar madde gidermesi ve düşük maliyetli olması sebebiyle daha avantajlıdır. Sistemin dezavantajı ise elektrolitik işlemin anot pasivizasyonu ve çamur oluşumu ile engellenmesi ve yüksek konsantrasyonda sistemden uzaklaştırılması gereken demir alüminyum iyonlarının üretilmesidir (Brillas ve Martínez-Huitle, 2015).

Demir veya alüminyum içeren plakaların atıksu içinde çözünmesini elektrik akımı sağlamaktadır. Uygun pH ortamındaki metal iyonları metal hidroksitleri oluştururlar. Bu metal hidroksitler suda bulunan askıdaki parçacıkları kararsızlaştırarak bir araya getirir. Çözünmüş kirleticileri de adsorbe ederek ve çökelmelerini sağlar. Katotta oluşan hidrojen gazı da yüzen partiküllerin su yüzeyine çıkararak arıtımı sağlar. Alüminyum plaka olarak kullanılan anotta gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Chen, 2004).

Anottaki reaksiyonlar:



Alkali koşullarda:



Asidik koşullarda:



Ek olarak oksijen oluşum reaksiyonu gerçekleşmektedir:



Katottaki reaksiyon:

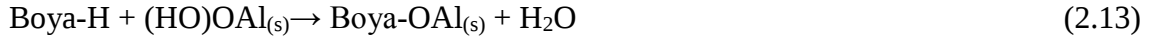


Anot potansiyeli yüksek olduğu durumlarda organik bileşiklerin ve atıksudaki Cl^- iyonlarının doğrudan oksidasyonu ile ikincil tepkimeler de oluşmaktadır (Can ve diğ., 2003):



Sulu ortamdaki alüminyum iyonları çözeltinin pH değerine göre $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ karmaşık monomerik yapılar halinde bulunurlar (Cotillas ve diğ., 2013). Önceki monomerik yapıların polimerizasyonu ile $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_3^{15+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})^{4+}_{17}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ve $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ polimerik bileşikleri oluşmaktadır. Proseste oluşan topaklanma ve floklanmasının asıl nedeni polimerik ve monomerik katyonların çökmesi ile oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ bileşiğidir (Garcia-Segura ve diğ., 2017).

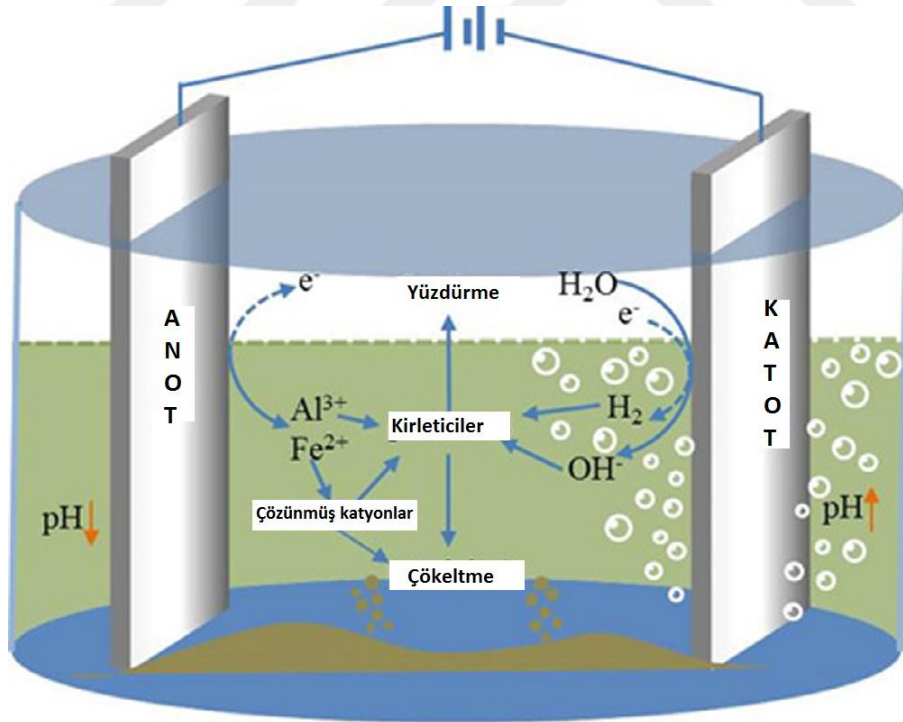
Güçlü Al-O-Al-OH bağları içeren $\text{Al}(\text{OH})_3$, elektrostatik çekim gücüyle ya da yüzey kompleksiyle atıksudan boya giderimini sağlamaktadır. Sulu alüminyum içeren reaksiyon aşağıda gösterilmiştir (Vijayaraghavan ve diğ., 2013):



Elektrokoagülasyonun arıtım aşamaları şu şekildedir(Aji ve diğ., 2012; Mollah ve diğ., 2004):

- i. Anotların elektrodik reaksiyonlarla elektro çözünmesi sonucu oluşan metal oksitler ve katotta H_2 gazı oluşumu,
- ii. Kirleticilerin, parçalayıcı emülsiyonların ve partikül süspansiyonlarının destabilize olması,
- iii. Destabilize olan fazların kümelenmesi ve atıksudaki flokların çökmesi,
- iv. Koagüle olmuş kirleticilerin çökelmeyle veya H_2 gazı yardımıyla yüzdürülerek sistemden uzaklaştırılması (katotta indirgeme reaksiyonları sonucu oluşan H_2 gazı baloncuklar oluşturarak kirleticiyi atıksuyun üzerine çıkarmaktadır),
- v. Elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar (Metal iyonlarının ve organik safsızlıkların katot yüzeyinde indirgenmesini destekleyen reaksiyonlar).

Elektrokoagülasyonun proses şeması Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Elektrokoagülasyonun şematik gösterimi(Song ve diğ., 2017)

Bir fiziko-kimyasal proses olan geleneksel koagülasyona göre elektrokoagülasyonun daha avantajlı olduğu belirtilmiştir. Bu avantajlar şu şekildedir (Brillas ve Martínez-Huitle, 2015; Meunier ve diğ., 2006):

- a) Koagülasyona göre daha hızlı ve daha etkili organik madde giderimi,
- b) Olağanüstü şartlar dışında pH kontrolüne gerek duyulmaması,
- c) Sisteme klorür veya sülfat gibi kimyasal ilavesine gerek olmaz çünkü koagülantlar elektrojenere edilmiş haldedir ve adsorpsiyon kapasitesini en yüksek seviyeye taşırlar,
- d) Kirleticilerin gideriminde yüksek safsızlıktaki elektrojenere koagülantlar etkilidir ardından düşük konsantrasyonda kimyasal ilave gereklidir,
- e) Kimyasal ilavesinden dolayı çamur oluşumu gözlemlenmektedir,
- f) Diğer artıma teknolojilerine göre işletme maliyeti oldukça düşüktür.

Elektrokoagülasyon sistemini etkileyen faktörler

- pH
- Elektrot türü
- Akım yoğunluğu
- Elektrolit konsantrasyonu
- Elektrotlar arası mesafe
- Elektrotların bağlantı şekilleri
- Sıcaklık
- Reaksiyon süresi (Garcia-Segura ve diğ., 2017).

➤ Elektrot türünün etkisi

Maksimum verimliliği etkileyen en önemli parametrelerden biri elektrot malzemesinin seçimidir. Elektrokoagülasyonda kullanılan elektrot türleri: Alüminyum (Al), Gümüş (Ag), Arsenik (As), Baryum (Ba), Kalsiyum (Ca), Kadmiyum (Cd), Krom (Cr), Sezyum (Cs), Demir (Fe), Magnezyum (Mg), Sodyum (Na), Silisyum (Si), Stronsiyum (Sr) ve Çinko (Zn) (Sahu ve diğ., 2014). Çok değerlikli iyonları çöktürmek için genellikle Al ve Fe elektrotlar elektrokoagülasyonda kullanılmaktadır (Pearse, 2003). Al ve Fe elektrotlar plakalardan veya atıklardan (öğütme, kesme işlemleri vb.) elde edilmektedir. Atıklardan elde edilen elektrotların inert maddeler ile desteklenmesi gerekmektedir. Artıkların

arasında tortu birikmemesinden emin olunması gerekmektedir. Elektrot üzerinde tortu birikmesi metal katyonlarının salınımını azaltacağından dolayı elektrot plaklarının yüzeyi sık sık durulanmalıdır (Sahu ve diğ., 2014). Demir elektrotlar alüminyuma göre daha az maliyetli olduğundan atıksu arıtımında demir, su arıtımında alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Alüminyum plakalar da Al^{3+} iyonunun yüksek koagülasyon potansiyeli sayesinde tek başına ya da demir elektrotlarla birlikte atıksu arıtımında kullanılmaktadır (Shen ve diğ., 2003). Suda yüksek oranda Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları bulunduğunda katotun paslanmaz çelik olması önerilmektedir (Chen, 2004).

➤ pH etkisi

Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerde çözeltinin pH'ı önemli bir faktördür (Lee ve diğ., 2014). pH' a bağlı olarak farklı türlerde koagülantlar (monomerik hidroksit kompleksleri ve polimerik hidroksit kompleksleri) sisteme etki etmektedir. Bu koagülantların miktarı ve yapısı önemlidir çünkü her koagülant kirleticilerle farklı etkileşime girerek farklı koagülasyon verimine sahiptirler (Garcia-Segura ve diğ., 2017).

pH koşulları koagülantların kollodial partikül büyüklüklerini, metal hidoksitlerin çözünürlüğü ve elektriksel iletkenliği gibi fiziko-kimyasal özellikleri önemli derecede etkilemektedir (Garcia-Segura ve diğ., 2017; Vasudevan ve diğ., 2011). pH'ın diğer bir etkisi de kirleticilerin kimyasal yapısı üzerindedir. Kirleticilerin kimyasal gruplarının asitlik kuvvetine (pKa) bağlı olarak protonlanması ve deprotonlanması kirleticilerin net yüklerini ve elektrostatik etkileşimlerini doğrudan etkilemektedir. pH'ın, kirleticilerin fiziko-kimyasal yapılarından dolayı atıksu koşullarına ve kirleticiye göre optimize edilmesi gerekmektedir (Garcia-Segura vd., 2017).

➤ Akım yoğunluğunun etkisi

Akım yoğunluğu proses sırasında doğrudan kontrol edilebilen tek parametredir bu yüzden elektrokoagülasyonda önemlidir. Elektrokoagülasyon sisteminden sürekli akım geçmektedir ve içindeki elektrotların mesafesi sabittir (Taira ve diğ., 1998). Akım yoğunluğu, koagülant dozunu ve kabarcık oluşumunu doğrudan belirlemektedir. Elektrotların da çözeltiye karışma hızını ve kütle transferini etkilemektedir. Proseste oluşan ve çözünen metal miktarı (Al^{3+} veya Fe^{2+}) elektrolitik çözeltiden geçen akım

yoğunluğuna bağlıdır (Sahu ve diğ., 2014). Alüminyumun elektrokimyasal eşdeğer kütlesi 335.6 mg/Ah dir (Chen, 2004). Çözünen metal miktarının etkileşimleri Faraday kanundan belirlenmektedir (Sahu ve diğ., 2014):

$$w = \frac{itM}{eF} \quad (2.14)$$

Denklem (2.14)'de gösterilen w: çözünen elektrot miktarı (cm² başına düşen gram), t: zaman (saniye), e (elektron numarası), F (Faraday sabiti): 96.500 C/mol ve M: metalin moleküler ağırlığı.

Sisteme yüksek akım yoğunluğu uygulandığı zaman atıksuyun ısınması, enerji ve akım verimliliğinde azalmalar yaşanmaktadır. Atık suyun verimli arıtılabilmesi için akım yoğunluğunun bir optimum değere sahip olması gerekmektedir. Akım yoğunluğunun optimum değerini seçerken atık su sıcaklığı, pH ve akış hızı parametrelerini de göz önünde bulundurmak gerekmektedir (Chen, 2004; Khandegar ve Saroha, 2013).

➤ Elektrolit (Anyon) konsantrasyonunun etkisi

Çözeltiye elektrolit eklenmesi; elektrokimyasal proseslerde suyun iletkenliğini arttırmak, ohmic direnci düşürmek ve enerji tüketimini azaltmayı sağlayan bir uygulamadır (Brillas ve Martínez-Huitle, 2015; Hakizimana ve diğ., 2017).

Çözeltiye eklenen farklı anyonların metal iyonlarının kararsızlaşması üzerinde etkisi bulunmaktadır. Sülfat iyonları elektrotların çözünmesini/korozyonunu engelleyerek arıtma verimi ve kolloidlerin kararsızlığını azaltmaktadırlar. Tuz yoğunluğu yüksek olduğunda klorür iyonları elektrotlar üzerindeki tuzun çökmesini sağlayarak sülfat iyonlarının olumsuz etkilerini de gidermiş olurlar. Çökeltir elektrotlara arası tabaka oluşturarak potansiyeli artırır ve arıtma verimini düşürmektedirler (Moussa ve diğ., 2017).

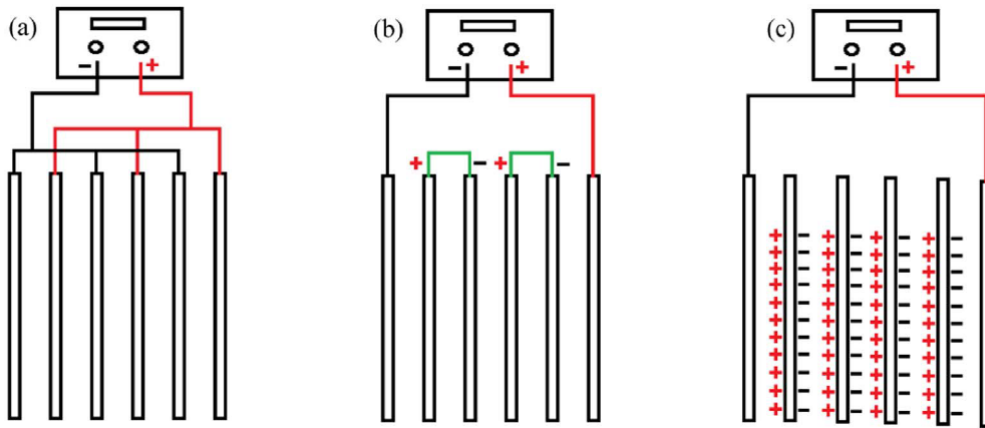
Çözeltinin iletkenliği elektrokoagülasyon prosesi için önemli bir faktördür. İletkenlik yüksek olduğunda elektrokoagülasyonda arıtılan kirletici miktarı artar ve enerji harcaması düşük olur. Çözeltinin iletkenliğini arttırmak için NaCl gibi tuz formundaki anyonlar eklenerek yapılmaktadır (Chen, 2004; Khandegar ve Saroha, 2013). NaCl

dışında sisteme sodyum sülfat, sodyum nitrat gibi inert tuzlar ve KBr gibi halojenli tuzlar veya deiyonize su eklenmektedir (Atabey, 2019).

➤ Elektrotların bağlantı şekillerinin etkisi

Elektrot türleri ve elektrotların bağlantı şekilleri maliyet analizinde önemli yer tutmaktadır. Elektrotlar monopolar paralel, monopolar seri ve bipolar seri olmak üzere üç şekilde bağlanmaktadır (Koby ve diğ., 2006; Koby ve diğ., 2007; Modirshahla ve diğ., 2008; Sahu ve diğ., 2014).

Monopolar paralel (MP-P) bağlama şeklinde anotlar birbirine ve doğru akım kaynağına bağlıdır. Aynısı katotlar için de geçerlidir. Monopolar paralel bağlantıda akım elektrotlar arasında dağılarak düşük bir potansiyel fark sağlamaktadır ve arıtma verimi seri bağlantılı elektrotlara göre daha yüksek olmaktadır. Monopolar seri (MP-S) bağlantı şeklinde dışta bulunan anot ve katot dış devreye bağlı olurken içte bulunan çift elektrotlar ara bağlantı olmadan birbirlerine bağlıdır. Bu durumda hücre voltajı artar ve potansiyel fark oluşur. Anot tüketimini ve katot pasivizasyonunu içte bulunan elektrotlar azaltmaktadır. Bipolar seri bağlantı şeklinde en dıştaki elektrotlar güç kaynağında bağlı olurken içteki elektrotlar birbirine bağlı değildir. Ana elektrotlardan akım geçtiğinde içte bulunan elektrotlar yanındaki elektrotlara karşı zıt yüklenir ve polarize olurlar. İçteki elektrotlar bipolar, dıştaki elektrotlar monopolar şekilde bağlıdır (Khandegar ve Saroha, 2013; Mollah ve diğ., 2004; Moussa ve diğ., 2017). Elektrotların bağlantı şekilleri Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Elektrotların bağlantı şekilleri a) monopolar paralel (MP-P), b) monopolar seri (MP-S), c) bipolar seri (BP-S) (Garcia-Segura ve diğ., 2017)

➤ Elektrotlar arası mesafenin etkisi

Elektrokoagülasyon prosesinde elektrotlar arası mesafenin önemli olmasının sebebi elektrostatik alanın anot ve katot arasındaki mesafeye bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Kirletici gideriminin en yüksek seviyede gerçekleşmesi için elektrotlar arasındaki mesafenin optimum seviyede ayarlanması gerekmektedir (Mallesh, 2018).

Elektrotlar arası mesafenin en düşük seviyede olması arıtma veriminin düşmesine sebeptir. Mesafe ne kadar fazlaysa elektrotlarda üretilen iyonların hareketi o kadar yavaş olmaktadır. İyonlar daha yavaş hareket ettiği zaman çöktürmede kullanılan flokların oluşumu o kadar yavaşlamaktadır (Khandegar ve Saroha, 2013).

Elektrokoagülasyon prosesinin verimli olması çözeltinin iletkenlik değerine bağlıdır. Denklem 2.15'te gösterildiği gibi iletkenlik ile elektrotlara arası mesafe doğru orantılıdır.

$$R = \frac{g}{KA} \quad (2.15)$$

Burada g: anot ve katot arasındaki mesafe, A: elektrot yüzey alanı, R: direnç ve K: reaktör iletkenliği şeklindedir. Anot ve katot arasındaki mesafenin artmasıyla reaktör direncinin artmasına neden olmaktadır (Thella ve diğ., 2008).

➤ Sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, elektrokoagülasyon prosesinde kirletici giderimini önemli düzeyde etkilemektedir. Koagülant oluşumunda sıcaklığın pozitif veya negatif etkileri olmaktadır. Sıcaklığın artması metal hidroksitlerin oluşumunu azaltarak arıtma verimini düşürmektedir (Chen, 2004). Düşük sıcaklıkta da anodik çözünme az olacağı için arıtma verimi düşmektedir (Vasudevan ve diğ., 2010).

Sıcaklığın elektrokoagülasyon prosesinde etkilediği parametreler: metal hidroksit oluşum hızı, reaksiyon hızı, sıvı iletkenliği, gaz kabarcıkları ve kolloid partiküllerin kinetikleri (Mallesh, 2018).

➤ Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresinin de elektrokoagülasyon prosesindeki kirletici giderme verimliliğini etkilemektedir. İşletme maliyetinin ve koagülant miktarının belirlenmesi reaksiyon süresine bağlıdır. Reaksiyon süresi optimum seviyeye yaklaştıkça kirletici giderme verimliliği artar ancak optimum süreyi geçmemesi gerekmektedir. Reaksiyon süresinin sabit akım yoğunluğunda artması oluşan koagülant miktarının artmasını ve giderme verimini arttırmasını sağlar. Ancak sistemde yeterli sayıda flok oluşması anında reaksiyon süresinin ve koagülant oluşumunun artması arıtma verimini etkileyememektedir (Khandegar ve Saroha, 2013). Uzun reaksiyon süresi, çözünen elektrot ve enerji tüketimini arttırması sebebiyle işletme maliyetini olumsuz etkilemektedir (Mallesh, 2018).

Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, suyun elektrolizi ile elektrotlarda üretilen gaz kabarcıklarının askıda katı parçacıklarını gidermesi prosesidir. Elektroflotasyon yöntemi ilk kez maden sektöründe kullanılmıştır. Ardından su ve atıksu arıtımında tercih edilmeye başlamıştır. (Mohtashami ve Shang, 2019).

Elektroflotasyon beş aşamayı içermektedir: sıvı elektrolizinde oluşan gaz kabarcıkları, dispers parçacıkların oluşumu, partikül-gaz kabarcıkları yüzer-komplekslerin oluşumu, yüzer-komplekslerin yüzdürülmesi ve üç fazlı su-gaz kabarcığı- partikül köpüklerin oluşumu. Bu beş aşamanın tümü elektroflotasyonda kirletici verimini etkilemektedir ancak en önemli aşama partikül-gaz kabarcıklı yüzer-komplekslerin oluşumudur (Kolesnikov ve diğ., 2017).

pH, akım yoğunluğu, elektrotların diziliş şekli elektroflotasyon prosesini etkileyen faktörlerdir (Chen, 2004).

Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon prosesi ilk olarak atıksudan siyanürün gideriminde 19. yüzyılda uygulanmıştır (Kuhn, 2007). Elektroliz ile üretilen hidroksil radikalleri elektrooksidasyon yönteminde organik kirleticilerin gideriminde rol oynamaktadır. Hidroksil radikallerinin elektrooksidasyon ile üretimi iki şekilde gerçekleşir: doğrudan oksidasyon ve dolaylı oksidasyon (Martínez-Huitle ve Ferro, 2006). Hidroksil radikalleri doğrudan

oksidasyonda anot tarafından üretilir, dolaylı oksidasdyonda ise klor, hidrojen peroksit/ozon, hipoklorit ve hipokloröz gibi oksidanların üretildiği tepkimeler sonucu oluşmaktadır (Särkkä ve diğ., 2015).

Kullanılan anodun malzemesi, akım yoğunluğu ve pH elektrooksidasyonu etkileyen faktörlerdir (Guo ve diğ., 2022). Kimyasal arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.3’ te gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Kimyasal arıtma yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Kimyasal Arıtma Yöntemleri		
Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
İleri Oksidasyon Prosesleri	Zor işletme şartlarında yüksek boya giderim, çamur oluşturmama, hızlı reaksiyon kinetikleri	pH durumuna bağlı, yüksek maliyetli, istenmeyen kirletici oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Kimyasal ilavesine gerek yok, çamur maliyeti yok	Yüksek elektrik maliyeti, diğer yöntemlere göre daha az etkili olması
Çöktürme-Yüzdürme	Düşük maliyetli, tekstil atıksuyu arıtımında temel yöntem	pH’ a bağlı çamur oluşumu

2.4.Elektrokoagülasyon / Adsorpsiyon Hibrit Yöntemi

Elektrokoagülasyon prosesinde katot üzerinde geçirimsiz oksit tabaka oluşup arıtma verimini olumsuz etkileyerek enerji tüketimini arttırmaktır. Bu olumsuzluğu düzeltmek için iki yöntem tercih edilmektedir: Elektrokoagülasyon sistemine adsorbent ilavesi ile arıtma verimi arttırmak (hibrit sistem) ve elektrotların polaritesini değiştirmektir (Günay ve diğ. 2020). Bu çalışmada hibrit sistem için kullanılan adsorbent grafit olarak belirlenmiştir.

2.5.Hibrit Yöntem Kullanılarak Yapılmış Bazı Literatür Çalışmaları

Aouni ve diğ. (2017), elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit yöntemini ve tek başına elektrokoagülasyon yöntemini kullanarak ham tekstil atıksuyundan boya, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), bulanıklık, toplam çözünmüş katılar, iletkenlik ve tuzluluk parametelerine etkisi incelenmiştir. Elektrokoagülasyon sisteminin optimum şartlarda en yüksek verim sağladığı parametreler alüminyum elektrotlar ile akım yoğunluğu 28.57

mA/cm² ve reaksiyon süresi 120 dakikada sağlanmıştır. KOI, boya ve bulanıklık arıtma verimleri sırasıyla %62.33, %72.79 ve %74.43 olarak gerçekleşmiştir. Elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit yöntemi 0.75 g/L granül aktif karbon eklenerek 120 dakika reaksiyon süresiyle gerçekleşmiştir. Hibrit yöntemde KOI, boya ve bulanıklık arıtma verimleri sırasıyla %98.33, %98.37 ve %100 şeklinde gerçekleşmiştir. Burada hibrit yöntemin elektrokoagülasyon yöntemine göre KOI, boya ve bulanıklık gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür.

Balouchi ve diğ. (2020), Erichrome Black T azo boyar maddesini elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit yöntemi ile giderimi çalışılmıştır. Çalışmada demir ve alüminyum elektrotlar ayrı ayrı kullanılmıştır. Alüminyum elektrot demir elektrotta göre azo boyar maddeyi daha etkili gidermiştir. Tek başına elektrokoagülasyon sistemi 10 dakikada azo boyar maddeyi %84,5 arıtma verimiyle giderirken zeolitlik imidazolat çerçevesi-67 kullanılan hibrit yöntemle bu verim %85 olarak gerçekleşmiştir.

Ait Ouaisa ve diğ. (2013), krom (Cr⁶⁺) gideriminde adsorpsiyon ve elektrokoagülasyon yöntemlerini ayrı ayrı ve hibrit olarak kullanmıştır. Krom pH:2 'de adsorpsiyon ile %47, elektrokoagülasyon ile %78 giderilmiştir. Hibrit yöntemle ise krom giderim verimi pH:3-6 arasında %97 olarak gerçekleşmiştir.

Sia ve diğ. (2020), palm yağı atıksuyundaki organik ve inorganik kirleticilerin elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit yöntemi ile bu yöntemlerin ayrı ayrı etkisi incelenmiştir. Hibrit yöntem palm yağı atıksuyundaki rengi %89, askıda katı maddeyi %44 ve KOI'yi %79 verimle gidermiştir. Sonuçta hibrit yöntem palm yağı atıksuyu arıtımında alternatif arıtma olarak gösterilmiştir.

Nigri ve diğ. (2020), petrol endüstrisi atıksuyundan organik bileşikler, strosniyum ve kalsiyum giderimine elektrokoagülasyon, adsorpsiyon ve hibrit yöntemin etkileri incelenmiştir. Hibrit yöntem diğer yöntemlere göre reaksiyon süresi ve maliyet konusunda avantaj sağlamıştır. Sistemde adsorbent olarak Hindistan cevizi kabuğu 0,5 g/L konsantrasyonda kullanılmıştır. Akım yoğunluğu 7.5 mA/cm², reaksiyon süresi 120 dakika ve 0.5 cm aralıklı 4 elektrot kullanılmıştır. Kalsiyum %88, KOI %50 ve strosniyum %72 verimle giderilmiştir.

Castañeda-Díaz ve diğ. (2017), malakit yeşili ve remazol sarısının elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit yöntemi ile boya giderimi incelenmiştir. Yöntemde adsorbent olarak endüstriyel atık çamurdan üretilmiş aktif karbon kullanılmıştır. Boya giderim verimi %96-98 arasında gerçekleşmiştir. Hibrit yöntem tek başına elektrokoagülasyon yönteminde göre boya gideriminde daha etkili olmuştur.

Jalil ve diğ. (2019), yarı iletken atıksuyundan florürün elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Voltaj 5V, 10V ve 20V uygulanmıştır. İki alüminyum elektrot ve sırasıyla 0.20, 0.50 ve 1 g aktif karbon kullanılmıştır. Florür giderimi adsorpsiyonda %2.86, elektrokoagülasyonda %41.13 ve hibrit yöntemde %67.25 olarak gerçekleşmiştir. Hibrit yöntem diğer yöntemlere oranla daha etkili florür gidermiştir.

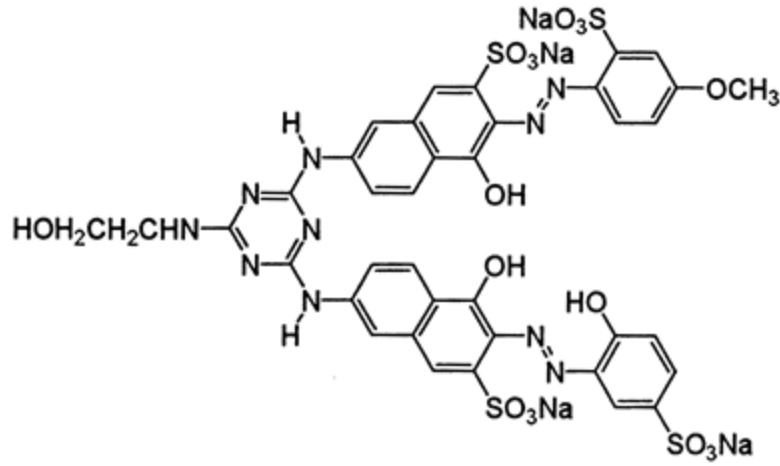
Günay ve diğ. (2020), çelik elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit prosesi ile Reaktif Red 195 boyar maddesinin boya giderimi incelenmiştir. Elektrokoagülasyonda işletme parametreleri başlangıç boya konsantrasyonu: 50 mg/L, akım yoğunluğu: 20 mA/cm², pH: 5.5 ve reaksiyon süresi 5 dakika belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon/adsorpsiyon işletme parametreleri başlangıç boya konsantrasyonu: 50 mg/L, pH:5.5 ve adsorbent dozu: 1g/L belirlenmiştir. Elektrokoagülasyonda boya giderim verimi %99.04 elde edilmiştir. Hibrit yöntemde dört çeşit adsorbent (kaolinit, sepiyolit, üleksit ve kolemanit) kullanılmıştır. Bu adsorbentlerle arıtma verimleri sırasıyla %99.25, %98.83, %98.61 ve %98.8 olarak elde edilmiştir. Hibrit yöntemde pH'ın önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

3.1.1. Adsorbat

Deneysel çalışmada adsorbat olarak boyar madde Direct Red 243 (DR243) kullanılmıştır. DR243 boyama işlemi yapan bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir. DR243'ün kimyasal formülü $C_{38}H_{28}N_{10}Na_4O_{17}S_4$, molekül ağırlığı 1116,91 g/mol ve en yüksek dalga boyu 517 nm dir. DR243 çift azo sınıfı ve anyonik boyar maddedir. Selüloz elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Çalışmada kullanılan DR243 boyar maddesinin kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

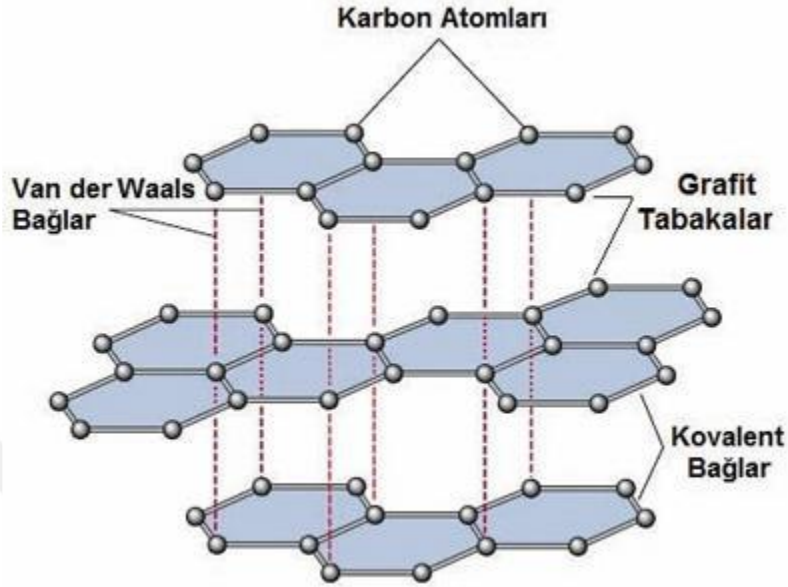


Şekil 3.1. DR243 boyar maddesinin kimyasal yapısı (Kavcı, 2021).

3.1.2. Adsorbent

Deneysel çalışmada adsorbent olarak grafit kullanılmıştır. İlk Scheel tarafından karbon modifikasyonu olarak tanımlanan grafit, Mineralog Werner tarafından 1789 yılında grafit ismini almıştır. Yapı olarak yağsı dokusu, yumuşak ve kolay bükülebilen ince levhalara sahiptir. Yoğunluğu tahmini 2 g/cm³ civarındadır. Rengi griden siyaha doğru değişmektedir. Genellikle kül rengindedir. Oksijenli ortamda yanma noktası 600-670 °C, normal hava şartlarında 3500 °C'ye kadar yanmamaktadır. Erime noktası 3927 °C olup erime noktasına ulaştığından sıvı değil doğrudan gaz formuna dönüşmektedir. Normal sıcaklıklarda dayanıklı kimyasal bir yapıya sahiptir. Asit, baz ve tuzlara karşı dayanıklıdır ve kimyasal reaksiyonlarda kararlıdır (Cuhadaroğlu ve Kara, 2018). Grafit, saf karbondan

oluşmaktadır. Yüksek ısı iletkenliğine sahip hekzagonal kristal şeklindedir. Yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olmasından dolayı kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır (Yersel, 1978). Grafitin kimyasal yapısı Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Grafitin kimyasal yapısı (Cuhadaroğlu ve Kara, 2018).

3.1.3. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

pH ayarlamasında hidroklorik asit (HCl, Merck) ve sodyum hidroksit (NaOH, Merck) kullanılmıştır. Çözelti iletkenliğini arttırmak için sodyum klorür (NaCl, Merck) kullanılmıştır. Analitik saflıktaki kimyasallar herhangi bir safsızlaştırma işleminden geçmemiştir.

3.1.4. Kullanılan Cihazlar

Direct Red 243 boyar maddesinin dalga boyları ölçümü HACH DR 6000 marka spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasalların tartım işlemleri için KERN Abs (Tip:220-4) marka hassas terazi kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan saf su Milipore Direct Q-UV marka saf su cihazından temin edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin karıştırma işlemi MTOPS MS300 HS marka manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. ThermoScientific ORION STAR A111 marka cihaz pH ölçümü ve ORION STAR A112 marka cihaz iletkenlik ölçümü için kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde NÜVE ST 30 marka çalkalamalı su banyosu tercih edilmiştir. Adsorbent olarak

kullanılan grafitin deney öncesi ve sonrası karakterizasyonu Kocaeli Üniversitesi Metalürji Malzeme Mühendisliği Bölümünde Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit prosesi için TT T-ECHNI-C DC POWER Supply RXN-3010D-2 marka doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Deney malzemelerinin kurutma işlemleri Nüve FN500 markalı etüvde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

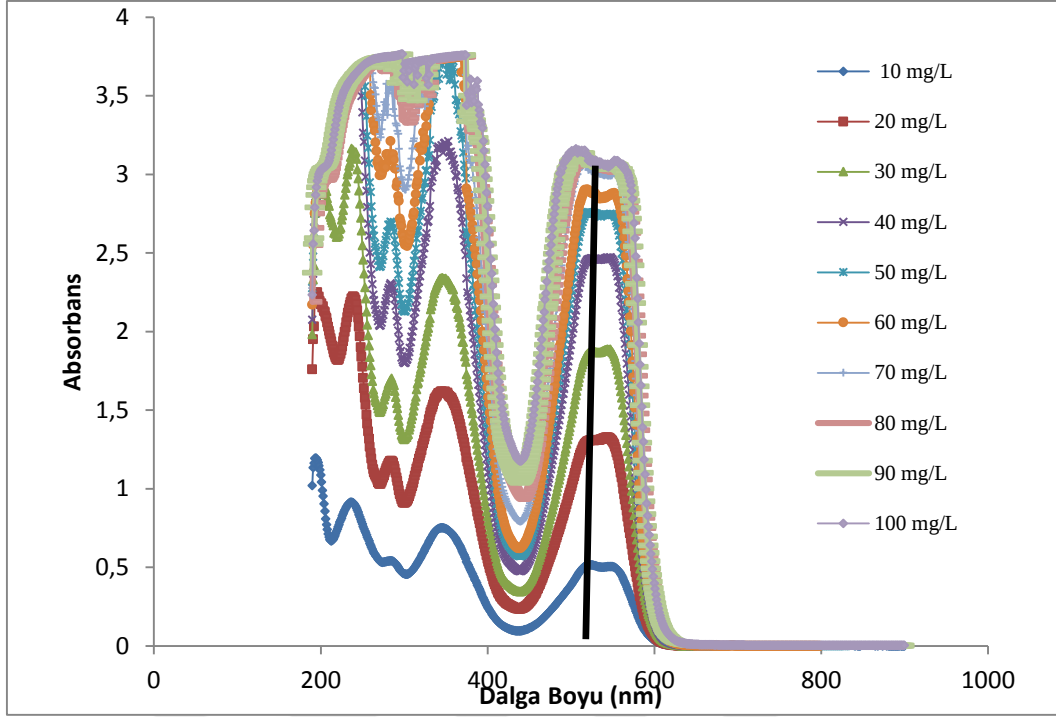
Deneysel çalışmada 1g DR243 boyar maddesi hassas terazide tartılıp 1L saf su ile tamamlanarak 1000 ppm (mg/L) stok çözelti hazırlanmıştır. Kalibrasyon için 1-10 mg/L ve 10-50 mg/L konsantrasyonda boya çözeltileri hazırlanmıştır. Deneyde kullanılacak olan boyar madde konsantrasyonu 40 mg/L olarak belirlenmiştir. Hazırlanan kalibrasyon çözeltileri Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Kalibrasyon için hazırlanan boyar madde çözeltileri

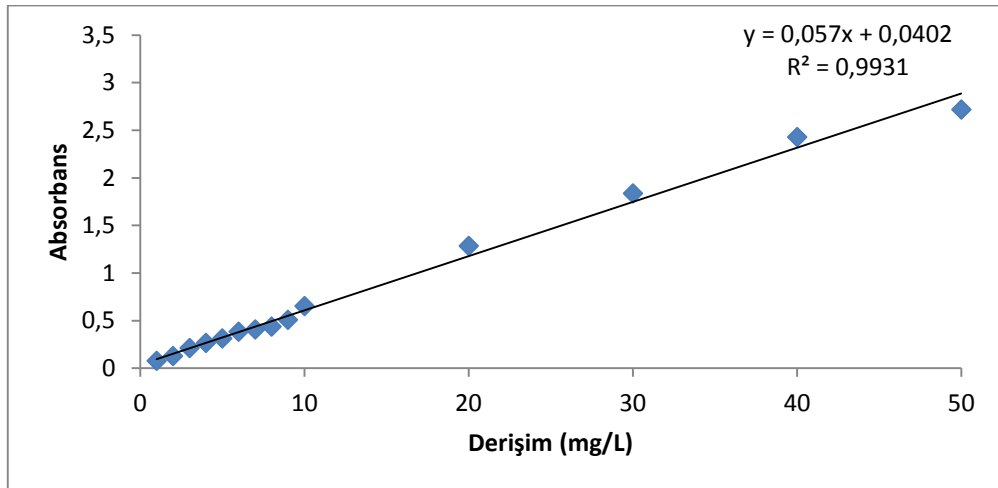
3.3. Boyar Maddenin Maksimum Dalga Boyunun Belirlenmesi

DR243 boyar maddesinin dalga boyları HATCH DR 5000 marka spektrofotometre ile ölçülmüştür. En yüksek dalga boyu $\lambda = 517$ nm olarak tespit edilmiştir. DR243 boyar maddesinin dalga boyu taraması Şekil 3.4’ te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. DR243 boyar maddesinin dalga boyu taraması

Hazırlanan tüm çözeltilerin absorban değerleri maksimum dalga boyunda (517 nm) ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrisinden eğim $y = 0,057x + 0,0402$ denklemi ve $0,99 R^2$ değeri elde edilmiştir. Bu denklem ile adsorplanan DR243 boyar maddesinin miktarı konsantrasyon cinsinden hesaplanmıştır. Çizilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. DR243 boyar maddesi kalibrasyon eğrisi

3.4.Adsorpsiyon, Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon Hibrit Prosesinin Yüzey Yanıt Yöntemi İle Optimizasyonu

Bu çalışmada yüzey yanıt yöntemi kapsamında Box-Behnken (BBT) tasarımı kullanılmıştır. Çalışmalar Design Expert programı ile yürütülmüştür. BBT tasarımına göre proseslerin uygulanabilirliği çalışılmak istenen parametre aralıklarına göre belirlenmiştir. Adsorpsiyon, Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit prosesleri için 3 seviye seçilmiştir. Tüm prosesler için belirlenen parametreler ve çalışma aralıkları proseslerin başlığı altında gösterilmiştir. Hibrit proses tek tekrarlı, adsorpsiyon ve elektorkoagülasyon yöntemi iki tekrarlı olarak uygulanmıştır. Sonuçlar istatistiksel şekilde değerlendirilmiştir ve tüm parametreler uygun bulunarak modelde herhangi bir indirgeme gerçekleştirilmemiştir.

3.4.1.DR243 Boyar Maddesinin Adsorpsiyon İle Boya Giderimi

Adsorpsiyon deneyinde 1000 mg/L çözelti hazırlanarak grafitin adsorplama özellikleri araştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 40 mg/L olarak hazırlanmıştır. Adsorbent miktarları 0,1- 0,8- 1,5 g, reaksiyon süreleri 15-40-65 dakika, proses sıcaklığı 293 K ve pH 2-6-10 arasında grafitin DR243 boyar maddesini adsorplama kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi için çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. Boyar madde çözeltilerinin her biri 100 mL hacimde hazırlanmıştır. Ardından farklı miktarlarda (1- 8- 15 g/L) grafit eklenmiştir. Çözeltilerin pH değeri 0,1 mol/L HCl ve 0,1 mol/L NaOH ile pH 2- 6- 10 değerlerine ayarlanmıştır. Bu çözeltiler 15- 40 -65 dakika sulu banyoda 150 rpm hızla karıştırılarak filtre kağıtları ile süzölmüştür. Deney parametreleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir. Grafit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon Şekil 3.5’de gösterilmiştir. Deneysel parametreler olarak pH, adsorbent miktarı (g) ve sürenin (dk) boya giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyi için bağımsız değişken düzeyleri ve çalışma aralıkları Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Adsorpsiyon deneyi bağımsız değişkenleri ve BBT deseni

Parametre	Sembol	Düzeyler		
		-1	0	+1
pH	A	2	6	10

Tablo 3.1. (Devam) Adsorpsiyon deneyi bağımsız değişkenleri ve BBT deseni

Adsorbent miktarı	B	0,1	0,8	1,5
Süre	C	15	40	65

Deney No	pH	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)
1	0	0	0
2	1	0	-1
3	1	1	0
4	0	1	-1
5	0	0	0
6	-1	0	1
7	0	1	-1
8	0	1	1
9	0	-1	1
10	0	1	1
11	-1	1	0
12	1	-1	0
13	-1	-1	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	-1	0	-1
17	0	0	0
18	-1	0	-1
19	0	-1	1
20	1	0	1
21	0	-1	-1
22	0	-1	-1
23	1	0	-1
24	1	-1	0
25	0	0	0
26	-1	-1	0
27	-1	0	1
28	1	1	0
29	-1	1	0
30	1	0	1

Adsorpsiyon deney düzeneği (çalkalamalı su banyosu, manyetik karıştırıcı) Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. *Direct Red 243* boyar maddesinin grafit adsorbenti ile adsorpsiyonu
Adsorpsiyon işlemi sonucunda gerçekleşen boya giderimi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Adsorpsiyon sonrası DR243’ün boya giderimi

3.4.2.DR243 Boyar Maddesinin Elektrokoagülasyon Prosesi İle Boya Giderimi

Elektrokoagülasyon sisteminde anot ve katot olarak alüminyum elektrotlar tercih edilmiştir. Deneyde elektrot olarak kullanılan alüminyumun saflığı %99,52’dir. Her bir alüminyum yüzey alanı 150 cm^2 ve elektroaktif alanı 75 cm^2 olarak hesaplanmıştır. Elektrotlar monopolar paralel ve elektrotlar arası mesafe 5 mm olarak ayarlanmıştır.

Deneyler kesikli olarak, 40 mg/L konsantrasyonda ve 500 mL hacminde boya çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç farklı pH (2-6-10), akım (0,1-0,3-0,5 A) ve sürelerde (5-10-15 dk) yapılmıştır. Çözeltiler 150 rpm hızında manyetik karıştırıcıda karıştırılıp deney öncesi çözeltinin iletkenliğinin artması için 1 g NaCl ilave edilmiştir. BBT ile oluşturulan deney setlerinde parametreler pH, akım ve sürenin boyar maddenin boya giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektrokoagülasyon deneyi için bağımsız değişken düzeyleri ve çalışma aralıkları Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Elektrokoagülasyon deneyi bağımsız değişkenleri ve BBT deseni

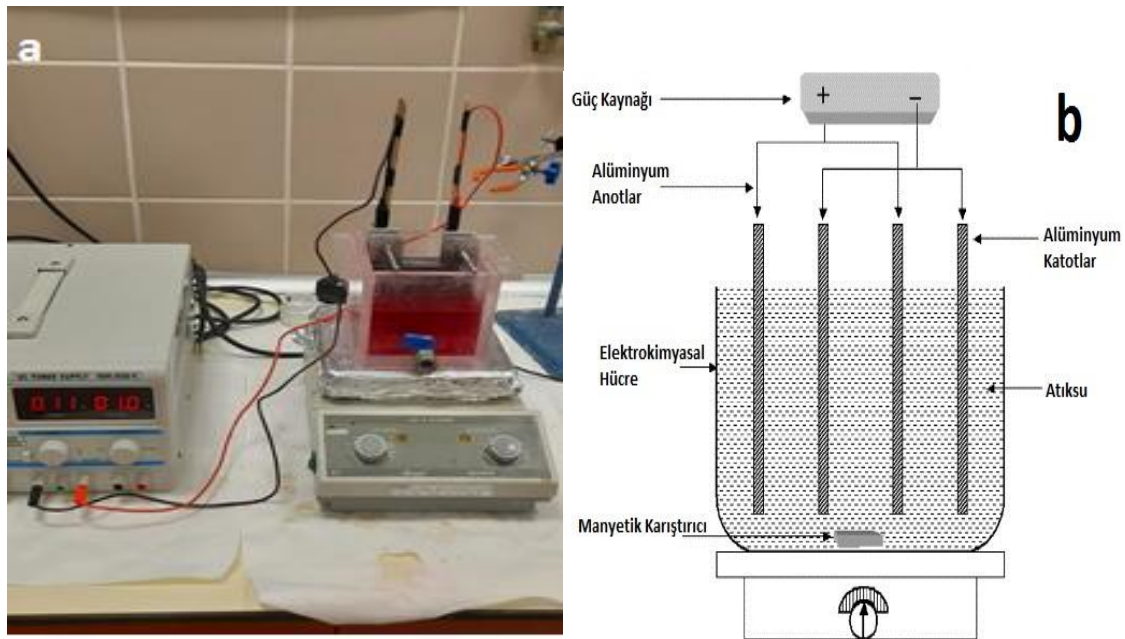
Parametre	Sembol	Düzeyler		
		-1	0	+1
pH	A	2	6	10
Akım (A)	B	0,1	0,3	0,5
Süre	C	5	10	15

Deney No	pH	Akım (A)	Süre (dk)
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	-1	-1	0
17	1	-1	0
18	-1	1	0
19	1	1	0
20	-1	0	-1
21	1	0	-1
22	-1	0	1
23	1	0	1
24	0	-1	-1
25	0	1	-1
26	0	-1	1

Tablo 3.2.(Devam) Elektrokoagülasyon deneyi bağımsız değişkenleri ve BBT deseni

27	0	1	1
28	0	0	0
29	0	0	0
30	0	0	0

Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan deney düzeneği (doğru akım güç cihazı, manyetik karıştırıcı, elektrokoagülasyon reaktörü) ve prosesin şematik görüntüsü Şekil 3.12’de gösterilmiştir.

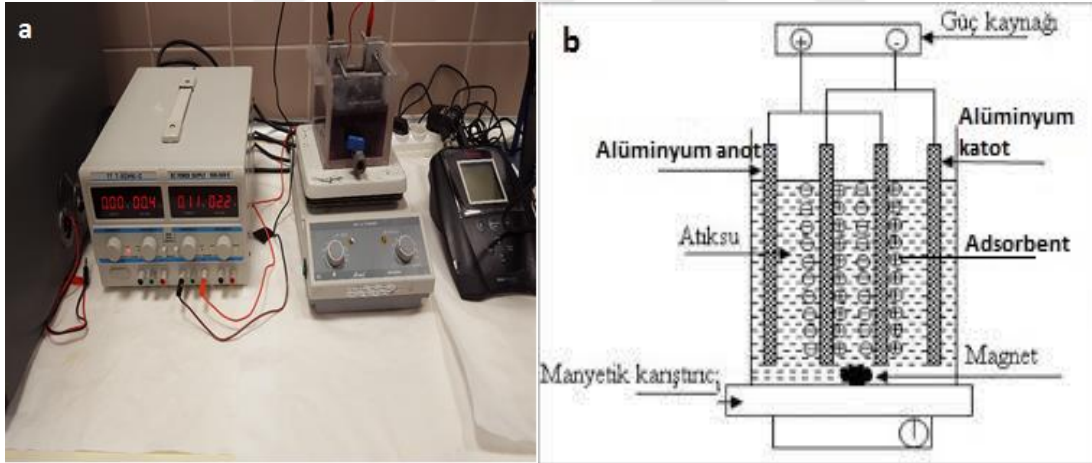


Şekil 3.8. Elektrokoagülasyon prosesi (a)deney düzeneği, (b)şematik gösterimi

3.4.3.DR243 Boyar Maddesinin EK/AD Hibrit Prosesi İle Boya Giderimi

Hibrit sistem adsorpsiyon ve elektrokoagülasyon aynı anda gerçekleşmesi üzerine kurulan bir sistem olarak tasarlanmıştır. Hibrit sistem reaktörü 10×11×10 cm boyutlarında 1L hacminde peksiglas malzemeden yapılmıştır. Reaktöre 2 anot 2 katot olmak üzere 4 alüminyum elektrot yerleştirilmiştir. Her bir alüminyum elektrotun yüzey alanı 150 cm² ve elektroaktif alanı 75 cm² olarak hesaplanmıştır. Elektrotların bağlantı şekli monopolar paralel, elektrotlar arası mesafe 5 mm olarak ayarlanmıştır. Deney 40 mg/L konsantrasyonda ve 500 mL hacimde boyar madde çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir.

DR243 boyar maddesi içeren çözeltinin iletkenliğini arttırmak için 1 g NaCl kullanılmıştır. Grafit adsorbenti farklı miktarlarda (0,5 - 1,5 - 2,5 g) hassas terazide tartılarak çözeltiye ilave edilmiştir. Çözelti farklı pH (2 – 6 - 10) değerlerinde hazırlanmıştır. Elektrotlar, TT T-ECHNI-C DC POWER Supply RXN-3010D-2 marka elektrik akımı kontrolü yapan bir doğru akım güç kaynağına bağlanmıştır. 0,1 - 0,3 - 0,5 amper akım değerlerinde ve 5 – 10 – 15 dakika sürelerde deney gerçekleştirilmiştir. Çalışma çözeltisi hibrit proses boyunca MTOPS MS300 HS manyetik karıştırıcı ile 150 rpm hızla karıştırılmıştır. Deneyler tamamlandıktan sonra spektrofotometre ile absorbans değerleri ölçülmüştür. Absorbans değerleri DR243 boyar maddesinin maksimum dalga boyu olan 517 nm’de gerçekleştirilmiştir. Ardından çözeltilerin pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Yapılan her deneyin sonunda pasivizasyonu engellemek amacıyla elektrotlar ve elektrokimyasal reaktör temizlenip saf sudan geçirilmiştir. Hibrit sistemin deney düzeneği (doğru akım güç kaynağı, manyetik karıştırıcı, adsorbent eklenmiş sulu boya çözeltili hibrit reaktörü) ve proses şeması Şekil 3.13’de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit proses (a)deney düzeneği, (b)şematik görünümü

BBT ile deney setleri oluşturulmuştur. Deneysel parametreler pH, akım, adsorbent dozu ve sürenin DR243 boyar maddesinin boya giderimi üzerine etkileri çalışılmıştır. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit deneyi için bağımsız değişken düzeyleri ve çalışma aralıkları Tablo 3.3’de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Hibrit proses bağımsız değişkenleri ve BBT deseni

Parametre	Sembol	Düzeyler		
		-1	0	+1
pH	A	2	6	10
Akım (A)	B	0,1	0,3	0,5
Adsorbent miktarı (g)	C	0,5	1,5	2,5
Süre	D	5	10	15

Deney	pH	Akım (A)	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)
1	0	0	0	0
2	-1	0	1	0
3	-1	-1	0	0
4	0	1	0	-1
5	-1	0	-1	0
6	0	-1	0	1
7	0	0	1	-1
8	1	0	0	-1
9	1	1	0	0
10	0	1	1	0
11	1	0	-1	0
12	0	1	0	1
13	1	-1	0	0
14	0	0	0	0
15	-1	1	0	0
16	-1	0	0	-1
17	1	0	1	0
18	0	0	-1	-1
19	0	0	1	1
20	0	0	-1	1
21	0	1	-1	0
22	1	0	0	1
23	-1	0	0	1
24	0	-1	0	-1
25	0	-1	-1	0
26	0	-1	1	0
27	0	0	0	0

3.5.Boya Giderim Analizleri

DR243'ün boya giderim analizleri 517 nm dalga boyunda spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Giderim verimleri denklem (3.1) ve denklem (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_i - C_s)}{m} \times V \quad (3.1)$$

$$Verim (\%) = \frac{(C_i - C_s)}{C_i} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada:

q_e : Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_i : Boyar maddenin (adsorbatın) başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Boyar maddenin proses sonrası konsantrasyonu (mg/L)

m : Adsorbent miktarı (g)

V : Çözelti hacmi (L)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Prosesi İle Boya Giderimi

Bu tez kapsamında birinci aşama olarak kirletici disazo grubu *Direct Red 243* boyar maddesinin arıtımında adsorpsiyon prosesi ile çalışılmıştır. Deneyde adsorbent olarak grafit seçilmiştir. BBT deneysel tasarımı sisteme uygulanmıştır ve adsorpsiyonun seçilen boyar madde giderimindeki verimler araştırılmıştır. Bağımsız değişkenler pH, adsorbent miktarı (g) ve süre (dk) olarak belirlenmiştir. Bu değişkenlerin boyar madde üzerindeki etkisi incelenmiştir. Box-Behnken Tasarımı (BBT) ile oluşturulan matematiksel modellerle optimizasyon ve doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. BBT Deney Tasarımı İle Boya Giderimi (Adsorpsiyon)

Direct Red 243 disazo boyasının adsorpsiyon ile boya gideriminde elde edilen verilerin istatistiksel uygunluğunun değerlendirilmesi, seçilen parametrelerin boya giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması ve sonuçlarla birlikte optimizasyon deneylerinin yapılabilmesi amacıyla yüzey yanıt yöntemlerinden BBT tercih edilmiştir. Bloklama uygulamadan, iki tekrarlı 15 toplamda 30 deney gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametrelerde düşük orta yüksek düzeylerde pH 2-6-10, adsorbent miktarı 1-8-15 g/L ve süre 15-40-65 dk olarak belirlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu 40 mg/L ve çalışma hacmi 100 mL belirlenmiştir. Boyar madde içeren çözeltiler 150 rpm hızında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. BBT uygulanarak oluşturulan deney desenine göre yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Adsorpsiyon prosesi ile boya giderim deney sonuçları

Deney No	pH	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)	Verim (%)
1	2	0,1	40	43
2	10	0,1	40	1
3	2	1,5	40	99
4	10	1,5	40	34
5	2	0,8	15	78
6	10	0,8	15	18
7	2	0,8	65	87
8	10	0,8	65	29
9	6	0,1	15	11
10	6	1,5	15	50

Tablo 4.1.(Devam) Adsorpsiyon prosesi ile boya giderim deney sonuçları

11	6	0,1	65	15
12	6	1,5	65	57
13	6	0,8	40	41
14	6	0,8	40	42
15	6	0,8	40	42,5
16	2	0,1	40	39,5
17	10	0,1	40	5
18	2	1,5	40	97,5
19	10	1,5	40	32,5
20	2	0,8	15	80
21	10	0,8	15	19
22	2	0,8	65	84,5
23	10	0,8	65	34
24	6	0,1	15	14
25	6	1,5	15	47,5
26	6	0,1	65	14
27	6	1,5	65	59
28	6	0,8	40	37,5
29	6	0,8	40	36
30	6	0,8	40	47

Adsorpsiyon prosesi ile boyar maddenin boya giderim sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve verilerin uygunluğu araştırılmıştır. Sonuçlara göre boya giderimi için hazırlanan ANOVA tablosu Tablo 4.2’de belirtilmiştir.

Tablo 4.2. Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi ANOVA tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı (K.T.)	Serbestlik Derecesi (S.D.)	Ortalama Kare (O.K.)	F- değeri	p- değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	21172,76	9	2352.53	252,54	<0,0001	anlamlı
A (pH)	11881,0	1	11881,0	1275,38	<0,0001	
B (adsorbent miktarı)	6972,25	1	6972,25	748,45	<0,0001	
C (süre)	240,25	1	240,25	25,79	<0,0001	
AB	357,78	1	357,78	38,41	<0,0001	
AC	19,53	1	19,53	2,10	0,1619	
BC	26,28	1	26,28	2,82	0,1074	
A ²	984,07	1	992,60	106,55	<0,0001	
B ²	567,50	1	553,33	59,40	<0,0001	
C ²	8,83	1	8,83	0,95	0,3481	
Artık	186,31	20	9,32			

Tablo 4.2. (Devam) Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi ANOVA tablosu

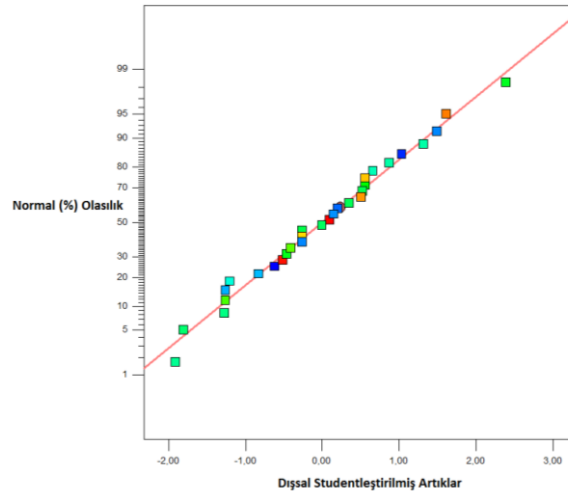
Uyumsuzluk	65,19	3	21,73	3,05	0,0570	anlamsız
Saf Hata	121,13	17	7,13			
Toplam	21359,08	29				

Hesaplamalarda Design Expert programı tarafından Tip-III kısmi kareler toplamı kullanılmıştır. Modelin F değeri 252,54 istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Bu F değerinin gürültüye bağlı oluşma ihtimali %0,01 dir. P-değerinin 0,05'ten küçük olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu ifadeden yola çıkarak karesel süre, pH-süre ve adsorbent miktarı-süre ikili etkileşimleri dışındaki tüm parametreler anlamlıdır. Anlamsız olan değerleri modelden çıkarmanın modelde herhangi bir olumlu etki yaratmamıştır. Bu yüzden model indirgenmemiştir. Kodlanmış terimler bazında katsayılar tablosu Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Adsorpsiyon için kodlanmış terimler katsayılar tablosu

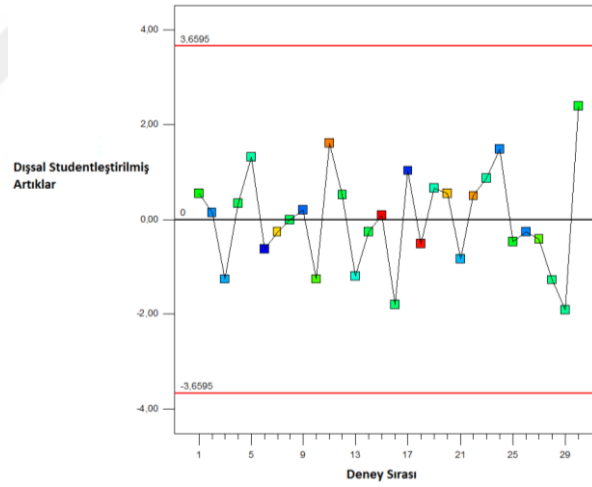
Faktör	Katsayı	S.D.	Standart Hata	%95 Güven aralığı Düşük	%95 Güven aralığı Yüksek	VIF
Kesişim	41,00	1	1,25	38,40	43,60	
A-pH	-27,25	1	0,76	-28,84	-25,66	1,00
B-Adsorbent miktarı	20,87	1	0,76	19,28	22,47	1,00
C-Süre	3,88	1	0,76	2,28	5,47	1,00
AB	-6,69	1	1,08	-8,94	-4,44	1,00
AC	1,56	1	1,08	-0,69	3,81	1,00
BC	1,81	1	1,08	-0,44	4,06	1,00
A ²	11,59	1	1,12	9,25	13,94	1,01
B ²	-8,66	1	1,12	-11,00	-6,31	1,01
C ²	1,09	1	1,12	-1,25	3,44	1,01
Model İstatistikleri						
S.S: 3,05 Ort: 43,15 %C.V.: 7,07 R ² :0,9913 adj-R ² : 0,9874 pre-R ² : 0,9817 Adeq Pre: 54,620						

VIF değerlerinin tümü 1'e eşit olduğundan faktörlerin ortogonal olduğu ifade edilebilmektedir. Adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi için artıkların normal % olasılık değerlerine göre karşılaştırması Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi için artıkların normal % olasılık değerlerine göre karşılaştırması

Adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi için deney sırasına göre istatistiksel karşılaştırması Şekil 4.2’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi için artıkların deney sırasına göre karşılaştırması

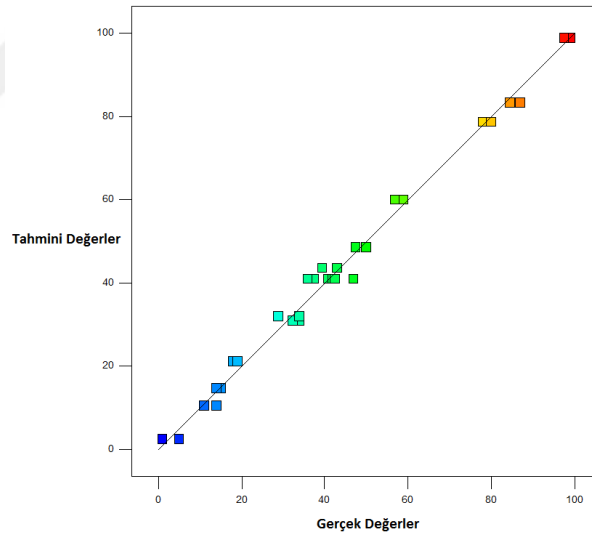
Şekil 4.2’ ye göre artıkların çizgi etrafındaki dağılımı lineer olup normal dağılıma uygundur. Şekil 4.1’e göre ise artıkların sıfır hattının etrafında rastgele dağılmıştır. Grafik istatistiksel açıdan rastgelelik durumunu sağlamaktadır. Artıkların dış limitleri $(-3,6595 < \text{artık} < 3,6595)$ aşmaması modelin uygunluğunun bir diğer göstergesidir.

Model tarafından önerilmiş olan kodlanmış faktörler ve gerçek faktörler denklem (4.1) ve denklem (4.2) aşağıda sırasıyla gösterilmiştir.

$$\text{Renk Giderimi (\%)} = +41 - 27,25 \times A + 20,87 \times B + 3,88 \times C + 11,59 A^2 - 8,66 B^2 + 1,09 \times C^2 - 6,69A \times B + 1,56 A \times C + 1,81B \times C \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Renk Giderimi (\%)} = & +64,99 - 14,22 \times pH + 68,27 \times \text{Adsorbent Miktarı} - \\ & 0,16 \times \text{Süre} + 0,72 \times pH^2 - 17,66 \times \text{Adsorbent Miktarı}^2 + 1,75E - 003 \times \\ & \text{Süre}^2 - 2,38 \times pH \times \text{Adsorbent Miktarı} + 0,01 \times pH \times \text{Süre} + 0,10 \times \\ & \text{Adsorbent Miktarı} \times \text{Süre} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Denklem 4.1'e göre pH'ın boya giderimi üzerinde negatif etkisi olurken adsorbent dozunun pozitif etkisi bulunmaktadır. Süre faktörünün boya giderimine etkisi düşük olmuştur. En etkili faktör, katsayısı en büyük olan adsorbent dozudur. Şekil 4.3'de program tarafından önerilen parametrelerle deneylerde elde edilmiş parametrelerin karşılaştırması gösterilmiştir.

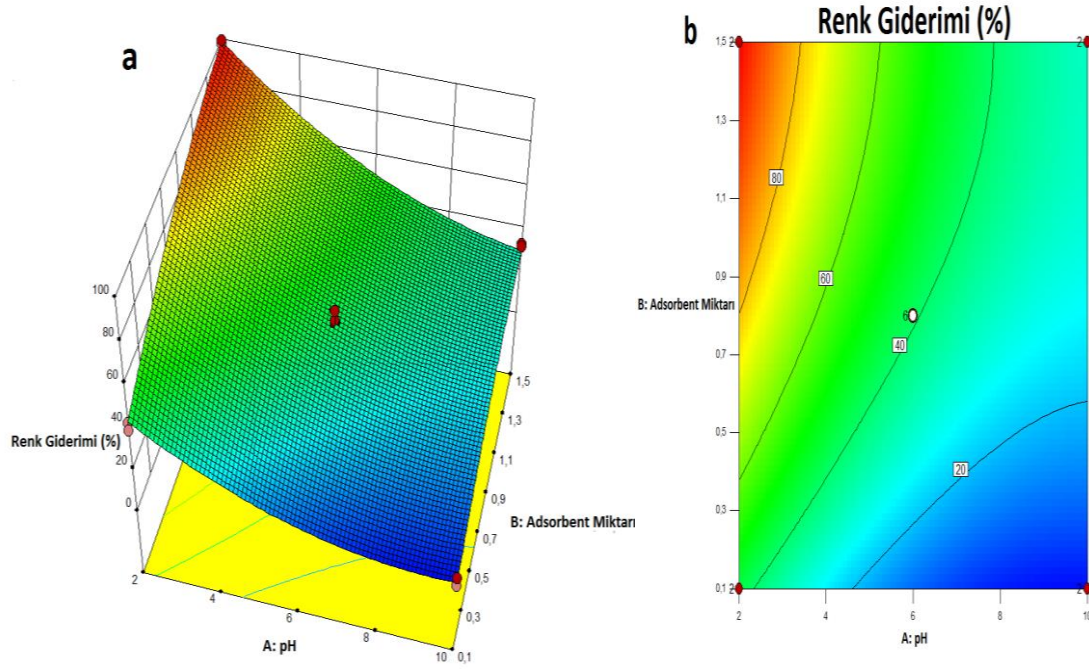


Şekil 4.3. Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi için tahmini değerlere karşı gerçek değerler dağılım grafiği

Boya giderim verimleri %1-99 aralığında dağılım göstermektedir. 45 derece çizgisinin etrafında veriler rastgele dağılmış olduğundan tahminler yüksek doğruluktadır.

Tablo 4.1'e göre adsorpsiyon prosesiyle en yüksek boya giderimi %99 olarak elde edilmiştir (deney no:3).

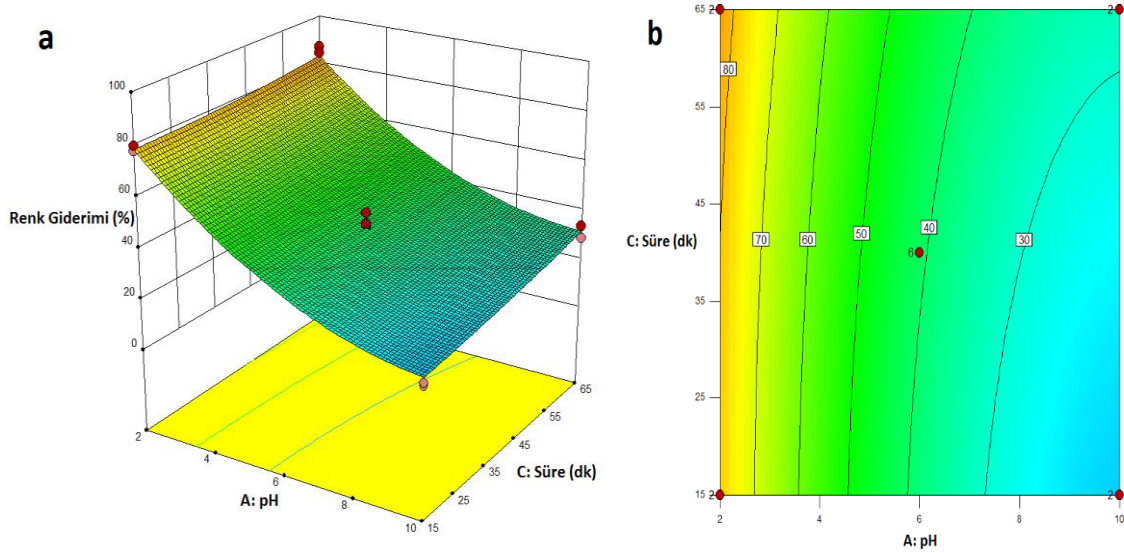
Adsorpsiyon prosesinin deney tasarımı belirlenen faktörler pH, adsorbent miktarı ve sürenin ikili etkileşim 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Adsorpsiyon prosesi pH-adsorbent miktarı ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur

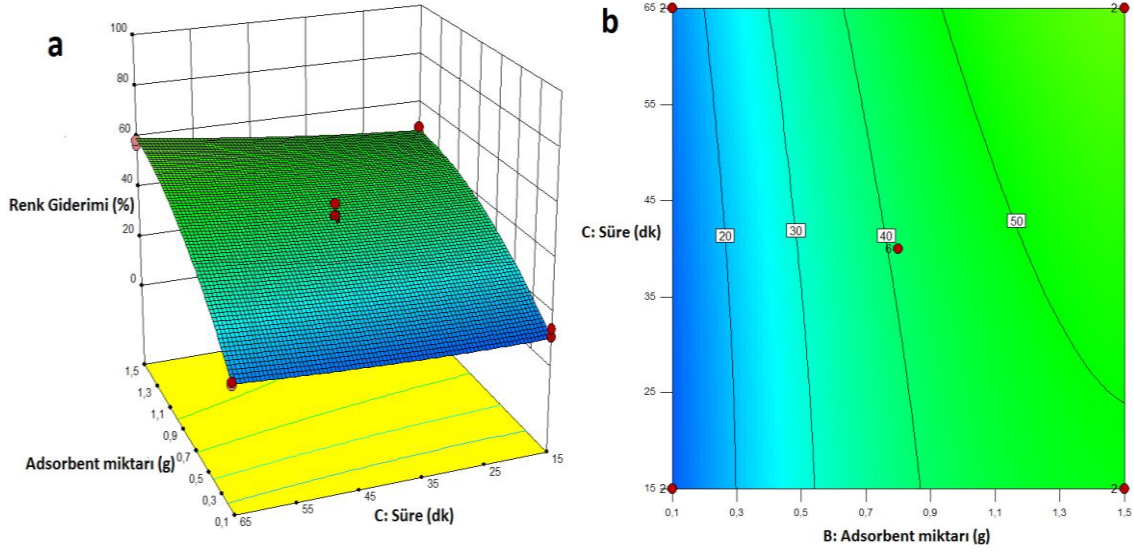
Şekil 4.4a ve Şekil 4.4b’de görüldüğü üzere pH 2’de adsorbent miktarının 0,5 gramdan 1,5 grama artmasıyla birlikte boya giderimi %40 seviyesinden %100’e çıkmıştır. Ancak pH 2’den daha yüksek değerlerde adsorbent miktarı artsa bile boya giderimi gerçekleşmemiştir. Ortam pH’ı, iyonik halde bulunan boya moleküllerinin oluşturduğu elektrostatik yüklerin büyüklüğünü kontrol etmektedir. Bu yüzden sulu ortamın pH’ı adsorpsiyon hızını etkilemektedir (Önal ve diğ., 2006). Genellikle düşük pH değerlerinde anyonik boyalar adsorpsiyonunda boya giderim yüzdesi artarken, katyonik boyalar adsorpsiyonunda bu değer azalmaktadır. Yüksek pH değerlerinde çözelti ara yüzeyindeki pozitif yükler azalarak adsorbent yüzeyinin negatif yüklenmesine sebep olmaktadır (Özcan ve diğ., 2007). Bunun tam tersinde düşük pH değerindeki çözeltide ara yüzeyindeki pozitif yük artarak adsorbent yüzeyini pozitif yüklü gösterecektir. Bunun

sonucunda ise anyonik boya adsorpsiyonunda boya giderim verimi artar, katyonik boya adsorpsiyonunda azalır (Salleh ve diğ., 2011).



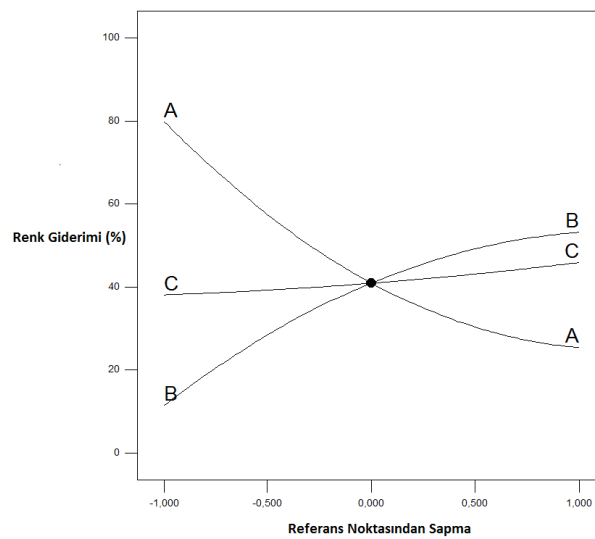
Şekil 4.5. Adsorpsiyon prosesi pH-süre ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur grafikleri

Şekil 4.5a ve Şekil 4.5b 'de görüleceği üzere pH 2'de sürenin 5 dakikadan 15 dakikaya çıkmasıyla boya giderim verimi yükselmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde ise sürenin artışı etkisiz kalmıştır. Organik madde konsantrasyonunun adsorpsiyonunda temas süresi önemli bir faktördür. Kısa temas süresinde katı faz ile organik maddenin adsorpsiyon bölgelerinde fizikokimyasal bağların oluşumu gerçekleşmemektedir (Holt ve diğ., 2002). Bundan dolayı pH 4-6 aralığının alüminyumun düşük konsantrasyonda çözündüğü aralıkta olması boya gideriminin pH 6'da en yüksek çıkmasının sebebidir. Sıfır yük noktası asit (H^+) ve baz (OH^-) grupları arasındaki denklığı gösteren bir pH ölçüsüdür. Sıfır yük noktası pH 7'den küçük değerlerde grafit yüksek miktarda asidik grup içerirken, pH 7'den büyük durumlarda yüksek miktarda bazik grup içermektedir. Grafitin sıfır yük noktasının 2-5 aralığında olduğu görülmüştür (Chaudhary ve diğ., 2021; Oliveira ve diğ., 2018). Genel olarak adsorbentin sıfır noktasının altındaki değerlerde adsorbentin yüzeyi pozitif yüklenirken sıfır noktasının üstündeki değerlerde negatif yüklenmektedir. pH yükselmesiyle grafitin fonksiyonel grupları proton kaybına uğramaktadır (Verma ve diğ., 2020). Dolayısıyla anyonik boyanın adsorpsiyonunda grafit yüzeyinin pozitif yüklendiği görülmüştür.



Şekil 4.6. Adsorpsiyon prosesi adsorbent miktarı-süre ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur grafikleri

Şekil 4.6a ve Şekil 4.6b’de görüleceği üzere adsorbent miktarı ve elektroliz süresinin boya giderimine ikili etkileri oldukça düşük gerçekleşmiştir. Adsorbent miktarı ve sürenin artması ile boya giderim verimi %40-60 arasında gerçekleşmiştir. Genellikle adsorbent miktarının artmasıyla boya giderim verimi artmaktadır. Adsorbent yüzeyindeki sorpsiyon alanının artmasıyla adsorbent dozu da artacağı için boya giderimi yüksek olmaktadır (Ofomaja, 2008). Şekil 4.7’ de pH, adsorbent miktarı ve sürenin boya giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği

Pertürbasyon grafiğinden görüldüğü üzere merkezi noktadan sapmada en yüksek boya giderim değişimine yol açan parametrenin pH olduğu ortaya çıkmıştır.

4.1.2. Adsorpsiyon İle Boya Giderimi İçin Optimizasyon Deneyleri

Oluşturulan modelde iki farklı optimizasyon senaryosu oluşturulmuştur. Buna göre birinci senaryoda pH, adsorbent miktarı deney aralığında, süre minimize ve boya giderimi maksimize (%100) seçilmiştir. Sürenin önem düzeyi 4, boya gideriminin önem düzeyi 5 belirlenmiştir. Senaryo 1 için optimizasyon çözümleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Senaryo 1 için optimizasyon çözümleri (adsorpsiyon)

Sıra	pH	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	İstenirlik
1	2	1,5	15	95,72	0,976
2	2	1,49	15	95,64	0,975
3	2	1,48	15	95,48	0,974
4	2	1,47	15	95,36	0,974
5	2	1,5	15	95,74	0,974
6	2,03	1,5	15	95,28	0,973
7	2	1,46	15	95,17	0,973
8	2	1,5	15	95,75	0,972
9	2	1,47	15	94,88	0,971
10	2,06	1,5	15	94,78	0,970

İstenirlik değerinin 1'e yakın olması optimizasyon çözümlerinde olumlu bir durumdur. Tablo 4.4.'e göre istenirlik değeri en yüksek olan pH 2, adsorbent miktarı 1,5 ve sürenin 15 dakika olduğu birinci deneyde boya gideriminin %95,72 olacağı öngörülmüştür.

Senaryo 2'de ise pH deney aralığında, boya giderimi maksimize, adsorbent miktarı ve süre ise minimize edilmiştir. Adsorbent miktarı ve sürenin önem düzeyi 4, boya gideriminin önem düzeyi 5 seçilmiştir. Senaryo 2'ye ait optimizasyon çözümleri Tablo 4.5.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Senaryo 2 optimizasyon çözümleri (adsorpsiyon)

Sıra	pH	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	İstenirlik
1	2	0,4621	15	64,1784	0,770

Tablo 4.5.(Devam) Senaryo 2 optimizasyon çözümleri (adsorpsiyon)

Sıra	pH	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	İstenirlik
2	2,00001	0,4632	15,001	64,235	0,770
3	2,0002	0,4576	15,001	63,9613	0,770
4	2,0001	0,4731	15	64,7128	0,770
5	2	0,4511	15,002	63,6432	0,770
6	2,00003	0,437913	15	62,9889	0,770
7	2,0002	0,491375	15,0001	65,5891	0,770
8	2,00001	0,427805	15,0001	62,4862	0,770
9	2	0,4976	15,0001	65,8862	0,770
10	2,00001	0,42191	15	62,1911	0,770

Tablo 4.5’de adsorbent miktarının minimize edilmesi istenirlik değerini ve boya giderimini düşürmüştür. Senaryo 1’de boya giderimi %95 civarındayken senaryo 2’de bu oran %65’e gerilemiştir.

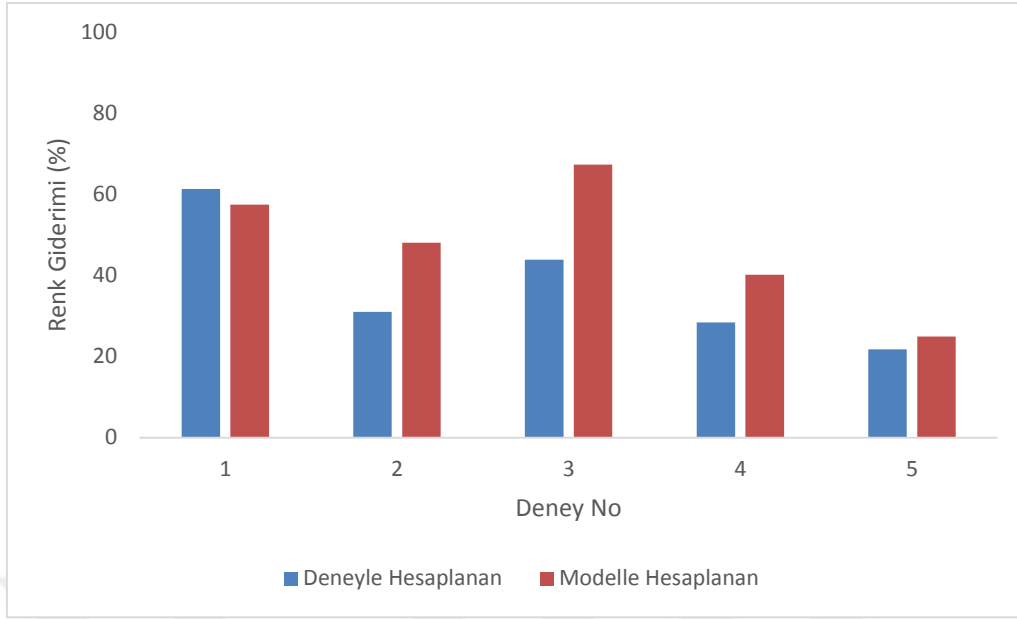
4.1.3. Adsorpsiyon İle Boya Giderimi İçin Doğrulama Deneyleri

Doğrulama deneylerinde, modelin tahmin ettiği verim değerleriyle ile deneyde hesaplanan verim değerlerinin karşılaştırması için farklı pH (3-4-5-8), adsorbent dozları (0,5 - 1 g) ve sürede (60 dk) 5 deney gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon deneyleri Tablo 4.6’ da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Adsorpsiyon doğrulama deneyleri

Deney No	pH	Adsorbent miktarı	Süre	Verim (%)
1	3	0,5	60	61,33
2	4	0,5	60	31,03
3	4	1	60	43,87
4	5	0,5	60	28,45
5	8	0,5	60	21,80

Adsorpsiyon doğrulama deney verimleri ile Design Expert programının hesapladığı verimlerin karşılaştırması Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. AD doğrulama deneyleri ile modelle hesaplanan boya giderim verimlerinin karşılaştırması

Yapılan karşılaştırma sonucunda adsorpsiyon prosesiyle boya giderimi için en uygun şartların pH 2, adsorbent miktarı 1,46 g ve süre 41 dakika olarak belirlenmiştir.

4.2. Elektrokoagülasyon Prosesi İle Boya Giderimi

Bu tez kapsamında ikinci aşama olarak elektrokoagülasyon ile DR243 boyar maddesinin boya giderimi üzerine çalışılmıştır. BBT deneysel tasarımı sisteme uygulanmıştır ve elektrokoagülasyonda seçilen boyar madde giderimindeki verimler araştırılmıştır. Bağımsız değişkenler olarak pH, akım (A) ve süre (dk) olarak belirlenmiştir. Bu değişkenlerin boyar madde üzerindeki etkisi incelenmiştir. BBT ile oluşturulan matematiksel modellerle optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. BBT Deney Tasarımı İle Boya Giderimi (Elektrokoagülasyon)

DR243 azo boyanın elektrokoagülasyon ile boya gideriminde elde edilen verilerin istatistiksel uygunluğunun değerlendirilmesi, seçilen parametrelerin boya giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması ve sonuçlarla birlikte optimizasyon deneylerinin yapılabilmesi amacıyla yüzey yanıt yöntemlerinden BBT tercih edilmiştir. Bloklama uygulamadan, iki tekrarlı toplam 30 deney gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametrelerde düşük - orta - yüksek düzeylerde pH 2-6-10, akım 0,1-0,3-0,5 A ve süre 5-10-15 dk olarak belirlenmiştir. Her deneyde çözeltinin iletkenliğini arttırması için 1 g NaCl kullanılmıştır.

Başlangıç boya konsantrasyonu 40 mg/L ve çalışma hacmi 500 mL belirlenmiştir. Boyar madde içeren çözeltiler 150 rpm hızında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. BBT uygulanarak oluşturulan deney desenine göre yapılan elektrokoagülasyon deneylerinin sonuçları Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. Elektrokoagülasyon prosesi ile boya giderimi deney sonuçları

Deney No	pH	Akım (A)	Süre (dk)	Verim (%)
1	2	0,1	10	58,5
2	10	0,1	10	54
3	2	0,5	10	63
4	10	0,3	10	85,5
5	2	0,3	5	63
6	10	0,3	5	64,5
7	2	0,3	15	72
8	10	0,3	15	89,5
9	6	0,1	5	63
10	6	0,5	5	98,5
11	6	0,1	15	95
12	6	0,5	15	99
13	6	0,3	10	97,5
14	6	0,3	10	97,5
15	6	0,3	10	98
16	2	0,1	10	56,5
17	10	0,1	10	49,5
18	2	0,5	10	65
19	10	0,5	10	85
20	2	0,3	5	62
21	10	0,3	5	60,5
22	2	0,3	15	74
23	10	0,3	15	90
24	6	0,1	5	59,5
25	6	0,5	5	97,5
26	6	0,1	15	94,5
27	6	0,5	15	99
28	6	0,3	10	95
29	6	0,3	10	98
30	6	0,3	10	97,5

Elektrokoagülasyon prosesi ile DR243 boyar maddesinin boya giderim sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Verilerin uygunluğu araştırılmıştır. Sonuçlara göre boya giderimi için hazırlanan ANOVA tablosu Tablo 4.8.’de belirtilmiştir.

Tablo 4.8. Elektrokoagülasyon prosesi ile boya giderimi ANOVA tablosu

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F- değeri	p- değeri	İstatiksel Anlamlılık
Model	9160,40	9	1017,82	516,13	<0,0001	Anlamlı
A (pH)	260,02	1	260,02	131,85	<0,0001	
B (Akım)	1743,06	1	1743,06	883,89	<0,0001	
C (süre)	1287,02	1	1287,02	652,63	<0,0001	
AB	364,50	1	364,50	184,83	<0,0001	
AC	140,28	1	140,28	71,14	<0,0001	
BC	544,50	1	544,50	276,11	<0,0001	
A ²	4534,97	1	4534,97	2299,63	<0,0001	
B ²	454,33	1	454,33	230,39	<0,0001	
C ²	2,08	1	2,08	1,06	0,3168	
Artık	37,47	19	1,97			
Uyumsuzluk	32,14	15	2,14	1,61	0,3464	Anlamsız
Saf Hata	5,33	4	1,33			
Toplam	9205,37	29				

Model Tip-III kısmi kareler yöntemi ile hesaplanmıştır. Modelin 516,13 F değeri anlamlılık ifade etmektedir. p-değerinin 0,05'ten küçük olması model parametrelerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. 0,1'den büyük olan değerler ilgili model parametrelerinin anlamsız olduğunu göstermektedir. Karesel süre (C²) parametresi dışındaki tüm parametrelerin anlamlı olduğu görülmektedir. Modelden C² parametresini çıkardıktan sonra modelde herhangi bir iyileşme olmamıştır. Bu yüzden model indirgenmemiştir. 1,61 F değeri ile uyumsuzluğun anlamlı olmadığı görülmüştür. Uyumsuzluğun 1,61 F değerinde olması ihmalî %34,64'tür. Uyumsuzluğun anlamsız olması model için istenen bir durumdur. Kodlanmış terimler bazında katsayı tablosu Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

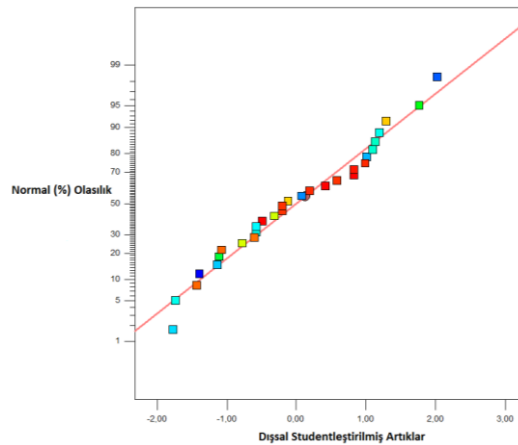
Tablo 4.9. Elektrokoagülasyon kodlanmış terimler bazında katsayı tablosu

Faktör	Katsayılar	S.D.	Standart Hata	%95 Güven aralığı Düşük	%95 Güven aralığı Yüksek	VIF
Kesişim	97,25	1	0,57	96,05	98,45	
A (pH)	4,03	1	0,35	3,30	4,77	1,00
B (Akım)	10,44	1	0,35	9,70	11,17	1,00
C (Süre)	8,97	1	0,35	8,23	9,70	1,00
AB	6,75	1	0,50	5,71	7,79	1,00
AC	4,19	1	0,50	3,15	5,23	1,00

Tablo 4.9. (Devam) Elektrokoagülasyon kodlanmış terimler bazında katsayı tablosu

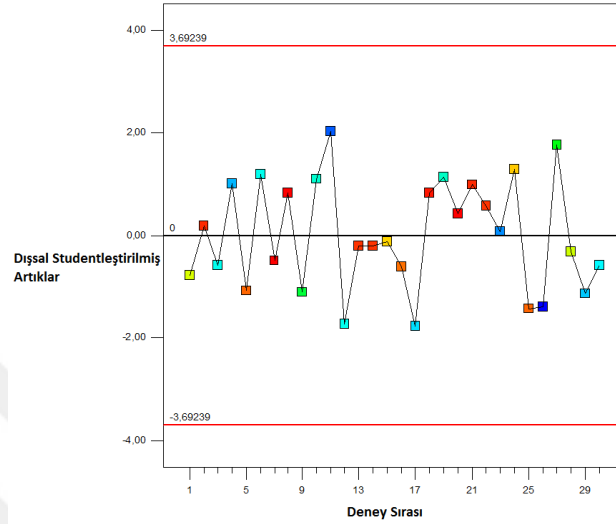
Faktör	Katsayılar	S.D.	Standart Hata	%95 Güven aralığı Düşük	%95 Güven aralığı Yüksek	VIF
BC	-8,25	1	0,50	-9,29	-7,21	1,00
A ²	-24,78	1	0,52	-25,86	-23,70	1,01
B ²	-7,84	1	0,52	-8,93	-6,76	1,01
C ²	-0,53	1	0,52	-1,61	0,55	1,01
İndirgenmemiş Model İstatistikleri						
Standart Sapma: 1,40 Ort: 79,57 %C.V: 1,76 R ² : 0,9959 adj-R ² : 0,9940 pred-R ² : 0,9891 Adeq Pre: 58,285						
İndirgenmiş Model İstatistikleri						
Standart sapma:1,41 Ort: 79,57 %C.V: 1,77 R ² : 0,9957 adj-R ² : 0,9940 pred-R ² : 0,9896 Adeq-pre: 61,64						

Kodlanmış terimler katsayı tablosunun altında tüm parametreleri içeren indirgenmemiş model denklemi ve karesel süre parametresinin çıkarıldığı indirgenmiş model denklemleri gösterilmiştir. Modelin standart sapması artarak kötüleşmiş ve adeq-pre değeri artarak ufak iyileşme olmuştur. Adeq-pre sinyalin gürültüye oranının ölçüsüdür. Adeq-pre değerinin 61,64 olması yeterli gürültü sinyalinin olduğunu belirtmektedir. Bu da modelin belirlediğimiz tasarım aralıklarında kullanılabileceğini göstermektedir. Tüm VIF değerleri 1'e eşittir bu yüzden model faktörleri ortogonaldır. Şekil 4.9'da elde edilen veri artıklarının normal % olasılık değerlerine göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.9. Elektrokoagülasyon prosesiyle boya giderimi artık/normal % olasılık istatistiksel değerlendirmesi

Şekil 4.9’ da artıklar çizgi etrafında lineer şekilde dağılarak normal dağılımı sağlamaktadır. Şekil 4.10’da ise elde edilen veri artıklarının deney sırasına göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.10. Elektrokoagülasyon prosesiyle boya giderimi artık/deney sırası istatistiksel değerlendirmesi

Şekil 4.10’da artıklar sıfır hattının etrafında rastgele dağılım göstererek istatistiksel açıdan uyumlu bir durum göstermektedir. Artıklar dış limitlerin ($-3,6595 < \text{artık} < 3,6595$) dışına çıkmayarak modelin uygunluğunu desteklemiştir. Bunun yanında deney setinden herhangi bir deneyin iptal edilmesine gerek olmadığını göstermiştir.

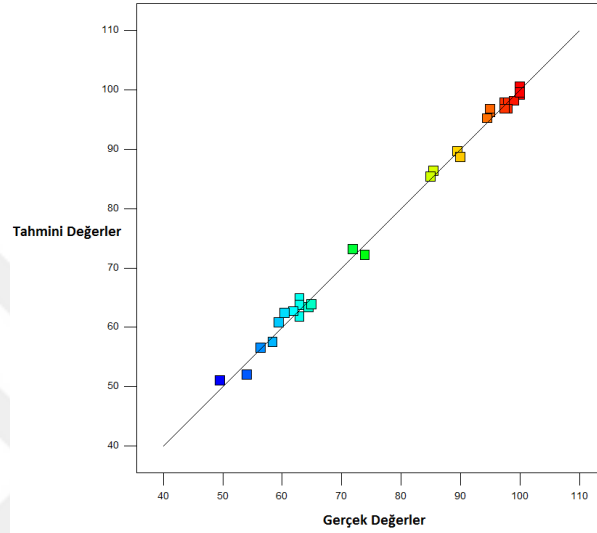
Model tarafından önerilen gerçek ve kodlanmış faktörler için boya giderimi Denklem (4.3) ve Denklem (4.4) aşağıda gösterilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Renk Giderimi (\%)} = & -14,92187 + 14,9687 \times pH + 201,71 \times Akım + 3,01 \times \\ & Süre - 1,5488 \times pH^2 - 196,09 \times Akım^2 - 0,02 \times Süre^2 + 8,4375 \times pH \times \\ & Akım + 0,20938 \times pH \times Süre - 8,25 \times Akım \times Süre \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Renk Giderim(\%)} = & +97,25 + 4,03 \times A + 10,44 \times B + 8,97 \times C + 6,75 \times A \times B + \\ & 4,19 \times A \times C - 8,25 \times B \times C - 24,78 \times A^2 - 7,84B^2 - 0,53 \times C^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Gerçek faktörlerin etkisini sunan Denklem (4.3)’teki faktörler için yanıt tahminini sağlarken Denklem (4.4) faktörlerin bağıl etkisinin hesaplamasında kullanılmaktadır. Gerçek faktör denkleminde katsayıların ölçeklenmesi ve kesişimin tasarım alanının

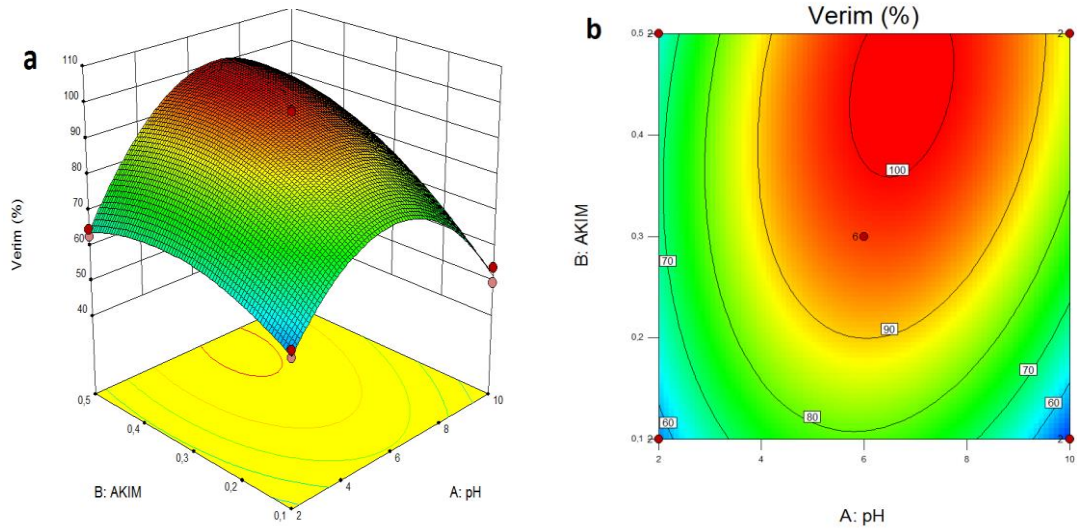
merkezinde bulunmamasından dolayı faktörlerin bağıl etkileri kodlanmış denklem ile yapılmaktadır. Kodlanmış denklemden yola çıkarak akımın boya giderimi üzerine yüksek etkisi bulunurken pH ve sürenin akıma göre etkisi daha düşük olmuştur. Şekil 4.11’de model tarafından tahmin edilen boya giderim verimleri ile deneyde elde edilen boya giderim verimleri karşılaştırması verilmiştir.



Şekil 4.11. Elektrokoagülasyon prosesi ile boya giderimi için gerçek değerlerle tahmini değerlerin karşılaştırması

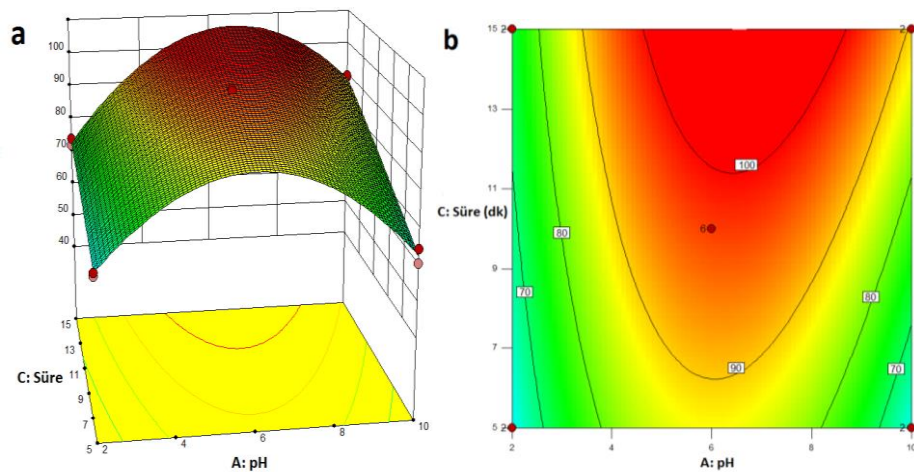
Boya giderim verimleri %50-70 ve %85-100 arasında dağılım göstermektedir. Veriler 45 derece açındaki çizgiye yakın ve rastgele dağılmasından dolayı model yüksek doğrulukta olduğu söylenebilir.

Elektrokoagülasyon prosesiyle en yüksek boya giderim verimi %99 olarak elde edilmiştir (pH 6, akım 0,5 A, süre 15 dk). pH 2 ve 10’da boya giderim verimleri düşük seviyede gerçekleşmiştir. pH, akım ve sürenin boya giderimi üzerindeki ikili etkileşimlerini içeren 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de gösterilmiştir.



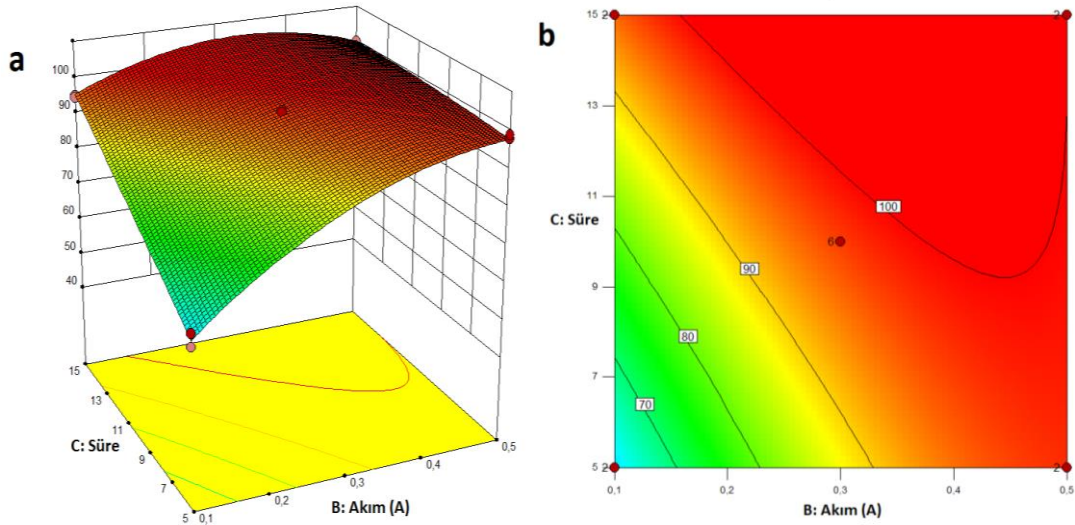
Şekil 4.12. Elektrokoagülasyon prosesi pH-akım ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur

Şekil 4.12a’da görüldüğü üzere pH 6’da akımın artmasıyla boya giderimi %60’dan %100’e yükselmiştir. pH 2 ve pH 10 değerlerinde akımın artışı boya gideriminde etkisiz kalmıştır. Bunun sebebi elektrokoagülasyonda kullandığımız alüminyum elektrotların ortamın pH değerine bağlı olarak oluşturduğu monomerik ve polimerik yapıdaki kompleks ürünlerden kaynaklıdır. (Mollah ve diğ., 2001). Koagülasyonun etkisiz olmasına sebep olan Al^{3+} iyonları düşük pH ortamında oluşmaktadır. pH yükseldiğinde ise $Al(OH)_3$ ’ün çözünürlüğü artarak boya gideriminde etkisiz olan $Al(OH)_4^-$ iyon formuna dönüşmektedir (Zaied ve Bellakhal, 2009).



Şekil 4.13. Elektrokoagülasyon prosesi pH-süre ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur

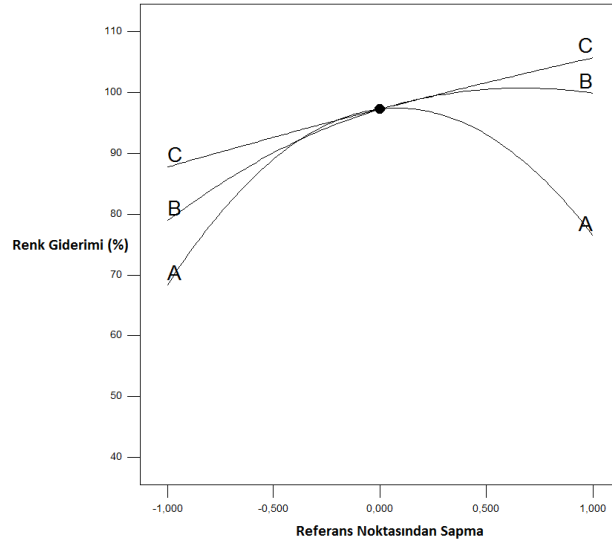
Şekil 3.14a ve Şekil 3.14b’ den görüleceği üzere elektroliz süresinin artması sadece pH 6’da boya giderimine olumlu etkide bulunmuştur. Daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde boya giderimi gerçekleşmemiştir. Boya giderim verimliliğini anodun çözünmesiyle oluşan iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Elektroliz süresi arttıkça OH flokları ve oluşan iyon konsantrasyonu artmaktadır (Daneshvar ve diğ., 2007). Dolayısıyla elektroliz süresinin artmasıyla boya giderim verimliliği artmıştır.



Şekil 4.14. Elektrokoagülasyon prosesi akım-süre ikili etkileşim grafikleri (a) 3D yüzey, (b) 2D kontur

Şekil 4.14a ve Şekil 4.14b’de görüldüğü üzere akım 0,1 A’den 0,5 A yükselmesi ve elektroliz süresinin 5 dakikadan 15 dakikaya yükselmesiyle boya giderim verimi artmıştır. Artış %40’dan %90’a kadar çıkmıştır. Bu durum Faraday yasasına göre akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte alüminyum anodun çözünmesi sonucu oluşan Al^{3+} iyonlarının artmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek çözünmüş alüminyum konsantrasyonu daha yüksek çöktürme verimi ve daha yüksek boya giderimi elde etmemizi sağlamaktadır (Pajootan ve diğ., 2012).

Şekil 4.15’te pH, akım ve süre faktörlerinin boya giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 4.15. Elektrokoagülasyon prosesiyle boya giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği

Pertürbasyon grafiğinden görüldüğü üzere tasarımdaki merkezi referans noktasından sapma pH parametresinde gerçekleştiği için boya giderimine en büyük etkiyi pH gerçekleştirmiştir.

4.2.2. Elektrokoagülasyon İle Boya Giderimi İçin Optimizasyon

Oluşturulan modelde iki farklı optimizasyon senaryosu oluşturulmuştur. Buna göre birinci senaryoda pH, akım deney aralığında, süre minimize ve boya giderimi maksimize (%100) seçilmiştir. Sürenin önem düzeyi 3, boya gideriminin önem düzeyi 4 belirlenmiştir. Senaryo 1 için optimizasyon çözümleri Tablo 4.10'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10. Senaryo 1 optimizasyon çözümleri (elektrokoagülasyon)

Sıra	pH	Akım (A)	Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	İstenirlik
1	6,5282	1,5	5	99,03	0,989
2	6,5624	0,4999	5	99,03	0,989
3	6,4932	0,4999	5	99,03	0,989
4	6,6138	0,4999	5	99,022	0,989
5	6,4364	0,4999	5	99,01	0,989
6	6,6963	0,4999	5	98,99	0,989

Tablo 4.10.(Devam) Senaryo 1 optimizasyon çözümleri (elektrokoagülasyon)

Sıra	pH	Akım (A)	Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	İstenirlik
7	6,5856	0,4974	5	98,97	0,988
8	6,5475	0,4969	5	98,97	0,988
9	6,3272	0,4999	5	98,9674	0,988
10	6,4202	0,4999	5,04	99,03	0,987

İstenirlik değerinin 1'e yakın olması optimizasyon çözümlerinde olumlu bir durumdur. Tablo b.b.'ye göre istenirlik değeri en yüksek olan pH 6,5282, akım 1,5 A ve sürenin 5 dakika olduğu birinci deneyde boya gideriminin %99,03 olacağı öngörülmüştür.

Senaryo 2'de ise pH deney aralığında, boya giderimi maksimize, akım ve süre ise minimize edilmiştir. Akım ve sürenin önem düzeyi 3, boya gideriminin önem düzeyi 4 seçilmiştir. Senaryo 2'ye ait optimizasyon çözümleri Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

Tablo 4.11. Senaryo 2 optimizasyon çözümleri (elektrokoagülasyon)

Sıra	pH	Akım (A)	Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	İstenirlik
1	5,8815	0,2609	5	83,8228	0,734
2	5,8902	0,2626	5	84,0062	0,734
3	5,8485	0,2605	5	83,7832	0,734
4	5,9084	0,2626	5	84,0049	0,734
5	5,8602	0,2585	5	83,5622	0,734
6	5,9520	0,2628	5	84,0181	0,734
7	5,9543	0,2601	5	83,7265	0,734
8	5,9143	0,2655	5	84,3116	0,734

Tablo 4.11'de akımın minimize edilmesi istenirlik değerini ve boya giderimini düşürmüştür. Senaryo 1'de boya giderimi %99 civarındayken senaryo 2'de bu oran %83'e gerilemiştir.

4.2.3. Elektrokoagülasyon İle Boya Giderimi İçin Doğrulama Deneyleri

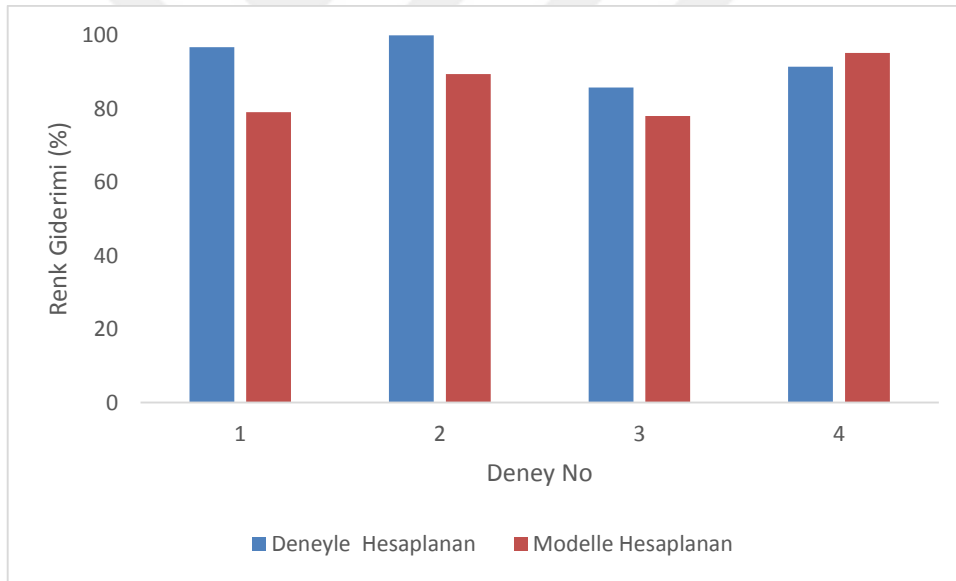
Doğrulama deneylerinde, modelin tahmin ettiği verim değerleriyle ile deneyde hesaplanan verim değerlerinin karşılaştırması için farklı pH (4-8), akım (0,2-0,4) ve

sürede (8 dk) 4 deney gerçekleştirilmiştir. Doğrulama deneyleri Tablo 4.12’de gösterilmiştir.

Tablo 4.12. Elektrokoagülasyon doğrulama deneyleri

Deney No	pH	Akım (A)	Süre (dk)	Verim (%)
1	4	0,2	8	96,74
2	4	0,4	8	100
3	8	0,2	8	85,81
4	8	0,4	8	91,47

Elektrokoagülasyon doğrulama deneyleri boya giderim verimleri ile Design Expert programı tarafından hesaplanan verim değerlerinin karşılaştırması Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. EK doğrulama deneyleri ile modelle hesaplanan boya giderim verimlerinin karşılaştırması

Karşılaştırma sonucunda elektrokoagülasyon yöntemiyle optimum boya giderimi (pH: 6,87, Akım: 0,47 A ve Süre: 10 dk) parametrelerinde gerçekleşeceği belirlenmiştir.

4.3. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon Hibrit Prosesi İle Boya Giderimi

Bu tez kapsamında üçüncü aşama olarak elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit prosesi ile boyar maddenin boya giderimi üzerine çalışılmıştır. BBT deneysel tasarımı sisteme uygulanmıştır ve elektrokoagülasyon/adsorpsiyonda seçilen boyar madde giderimindeki verimler araştırılmıştır. Bağımsız değişkenler olarak pH, akım (A), adsorbent miktarı (g) ve süre (dk) olarak belirlenmiştir. Bu değişkenlerin boyar madde üzerindeki etkisi incelenmiştir. BBT ile oluşturulan matematiksel modellerle optimizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. BBT Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon Deney Tasarımı İle Boya Giderimi

Boyar maddenin elektrokoagülasyon/adsorpsiyon prosesi ile boya gideriminde elde edilen verilerin istatistiksel uygunluğunun değerlendirilmesi, seçilen parametrelerin boya giderimi üzerindeki etkilerinin araştırılması ve sonuçlarla birlikte optimizasyon deneylerinin yapılabilmesi amacıyla yüzey yanıt yöntemlerinden BBT tercih edilmiştir. Bloklama uygulamadan, tekrarsız toplam 27 deney gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametrelerde düşük - orta - yüksek düzeylerde pH 2-6-10, akım 0,1-0,3-0,5 A, adsorbent miktarı (0,5-1,5-2,5 g) ve süre 5-10-15 dk olarak belirlenmiştir. Her deneyde çözeltinin iletkenliğini arttırması için 1 g NaCl kullanılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu 40 mg/L ve çalışma hacmi 500 mL belirlenmiştir. Boyar madde içeren çözeltiler 150 rpm hızında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. BBT uygulanarak oluşturulan deney desenine göre yapılan elektrokoagülasyon/adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Tablo 4.13'te gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi deney sonuçları

Deney No	pH	Akım (A)	Adsorbent miktarı (g)	Süre (dk)	Verim (%)
1	2	0,1	1,5	10	70
2	10	0,1	1,5	10	75
3	2	0,5	1,5	10	78,5
4	10	0,5	1,5	10	89,5
5	6	0,3	0,5	5	95
6	6	0,3	2,5	5	97
7	6	0,3	0,5	15	96
8	6	0,3	2,5	15	97,5
9	2	0,3	1,5	5	71

Tablo 4.13.(Devam) Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi deney sonuçları

Deney No	Ph	Akım (A)	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)	Verim (%)
10	10	0,3	1,5	5	80
11	2	0,3	1,5	15	77
12	10	0,3	1,5	15	82
13	6	0,1	0,5	10	89
14	6	0,5	0,5	10	99,9
15	6	0,1	2,5	10	95
16	6	0,5	2,5	10	99
17	2	0,3	0,5	10	79
18	10	0,3	0,5	10	87
19	2	0,3	2,5	10	80,5
20	10	0,3	2,5	10	89
21	6	0,1	1,5	5	88
22	6	0,5	1,5	5	95
23	6	0,1	1,5	15	90
24	6	0,5	1,5	15	99,9
25	6	0,3	1,5	10	97
26	6	0,3	1,5	10	96,5
27	6	0,3	1,5	10	97

Elektrokoagülasyon/adsorpsiyon prosesi ile boyar maddenin boya giderim sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Verilerin uygunluğu araştırılmıştır. Sonuçlara göre boya giderimi için hazırlanan ANOVA tablosu Tablo 4.14'te belirtilmiştir.

Tablo 4.14. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi ANOVA tablosu

Kaynak	K.T.	S.D.	O.K.	F- değeri	p- değeri	İstatistiksel Anlamlılık
Model	2205,65	14	157,55	63,33	<0,0001	Anlamlı
A (pH)	180,19	1	180,19	72,43	<0,0001	
B (Akım)	243,00	1	243,00	97,67	<0,0001	
C (adsorbent miktarı)	12,00	1	12,00	4,82	0,0485	
D (süre)	20,02	1	20,02	8,05	0,0150	
AB	9,00	1	9,00	3,62	0,0814	
AC	0,063	1	0,063	0,025	0,8767	
BC	12,25	1	12,25	4,92	0,0465	
BD	1,00	1	1,00	0,40	0,5380	

Tablo 4.14.(Devam) Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon prosesi ile boya giderimi ANOVA tablosu

CD	0,063	1	0,063	0,025	0,8767
A ²	1376,02	1	1376,02	553,10	<0,0001
B ²	30,08	1	30,08	12,09	0,0046
C ²	24,08	1	24,08	9,68	0,0090
D ²	31,69	1	31,69	12,74	0,0039
Artık	29,85	12	2,49		
Saf Hata	0,17	2	0,083		
Toplam	2235,50	26			

Modelin 63,33 F değeri anlamlılık ifade etmektedir. Bu F değerinin gürültüye bağlı oluşma olasılığı %0,01' dir. Modeldeki p değerlerinin 0,05' ten küçük olması terimlerin anlamlı olduğunu göstermektedir. Buradan yola çıkarak pH ,akım, adsorbent miktarı, süre, akım-adsorbent miktarı ikili etkileşimi, karesel pH, karesel adsorbent miktarı,karesel süre ve karesel akım faktörleri anlamlıdır. Anlamsız olan ikili etkileşim parametrelerini modelden çıkarmanın modelde herhangi bir iyileştirme sağlamadığından model indirgenmemiştir. Kodlanmış terimler katsayılar tablosu Tablo 4.15'te gösterilmiştir.

Tablo 4.15. Hibrit proses için kodlanmış terimler katsayılar tablosu

Faktör	Katsayılar	S.D.	Standart Hata	%95 Güven aralığı Düşük	%95 Güven aralığı Yüksek	VIF
Kesişim	96,83	1	0,91	94,85	98,82	
A (pH)	3,88	1	0,46	2,88	4,87	1,00
B (Akım)	4,50	1	0,46	3,51	5,49	1,00
C (Adsorbent Miktarı)	1,00	1	0,46	7,93E-003	1,99	1,00
D (Süre)	1,29	1	0,46	0,30	2,28	1,00
AB	1,50	1	0,79	-0,22	3,22	1,00
AC	0,12	1	0,79	-1,59	1,84	1,00
AD	-1,00	1	0,79	-2,72	0,72	1,00
BC	-1,75	1	0,79	-3,47	-0,032	1,00
BD	0,50	1	0,79	-1,22	2,22	1,00
CD	-0,13	1	0,79	-1,84	1,59	1,00
A ²	-16,06	1	0,68	-3,86	-0,89	1,25
B ²	-2,37	1	0,68	-3,86	-0,89	1,25

Tablo 4.15.(Devam) Hibrit proses için kodlanmış terimler katsayılar tablosu

C^2	2,12	1	0,68	0,64	3,61	1,25
D^2	-2,44	1	0,68	-3,93	-0,95	1,25

İndirgenmemiş Model İstatistikleri

Standart Sapma: 1,58 Ort: 88,50 %C.V: 1,78 R^2 : 0,9866 adj- R^2 : 0,9711 pred- R^2 : 0,9233 Adeq Pre: 25,78

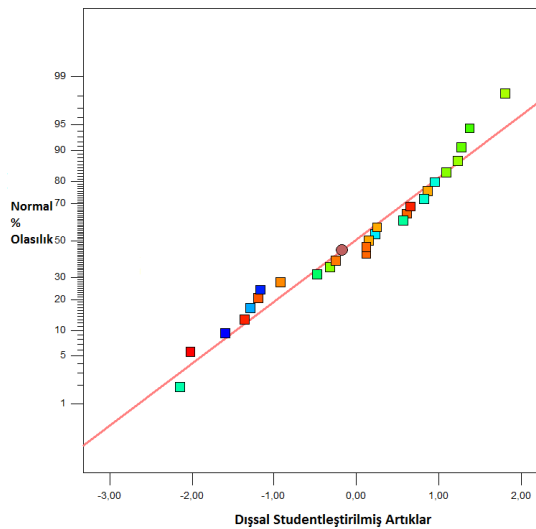
Tablo 3.15.(Devam) Hibrit proses için kodlanmış terimler katsayılar tablosu

İndirgenmiş Model İstatistikleri

Standart sapma:1,61 Ort: 88,50 %C.V: 1,82 R^2 : 0,9803 adj- R^2 : 0,9699 pred- R^2 : 0,9474 Adeq-pre: 32,50

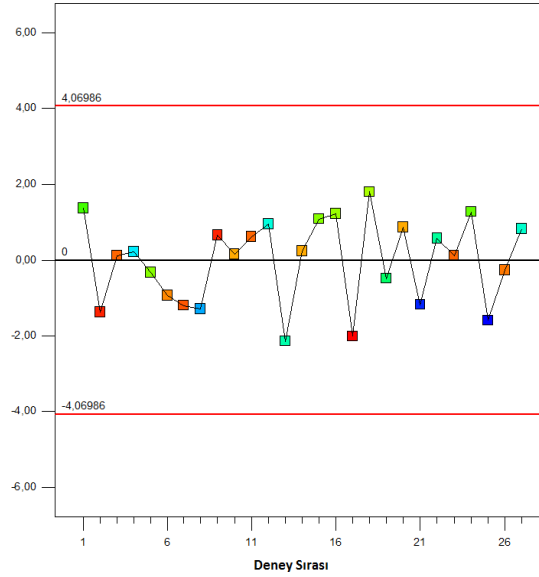
Kodlanmış terimler katsayı tablosunun altında tüm parametreleri içeren indirgenmemiş model denklemi ve BC parametresi dışında tüm ikili etkileşimlerin çıkarıldığı indirgenmiş model denklemleri gösterilmiştir. Modelin standart sapması artarak kötüleşmiş ve adeq-pre değeri artarak iyileşme gerçekleşmiştir. Adeq-pre sinyalin gürültüye oranının ölçüsüdür. 32,50 adeq-pre değeri yeterli gürültü sinyalinin olmadığını belirtmektedir. Bu da modelin belirlediğimiz tasarım aralıklarında kullanılabileceğini göstermektedir. Tüm VIF değerleri 1'e eşittir bu yüzden model faktörleri ortogonaldır.

Şekil 4.17'de elde edilen veri artıklarının normal % olasılık değerlerine göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.17. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit prosesiyle boya giderimi artık/normal % olasılık istatistiksel değerlendirme

Şekil 4.17’de artıklar çizgi etrafında lineer şekilde dağılarak modelde normal dağılımı sağlamaktadır. Şekil 4.18’de ise elde edilen veri artıklarının deney sırasına göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.18. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit prosesiyle boya giderimi artık/deney sırası istatistiksel değerlendirmesi

Şekil 4.18’de artıklar rastgele sıfır hattının etrafında rastgele dağılım göstererek istatistiksel açıdan uyumlu bir durum göstermektedir. Artıklar dış limitlerin ($-4,0698 < \text{artık} < 4,0698$) dışına çıkmayarak modelin uygunluğunu desteklemiştir. Bunun yanında deney setinden herhangi bir deneyin iptal edilmesine gerek olmadığını göstermiştir.

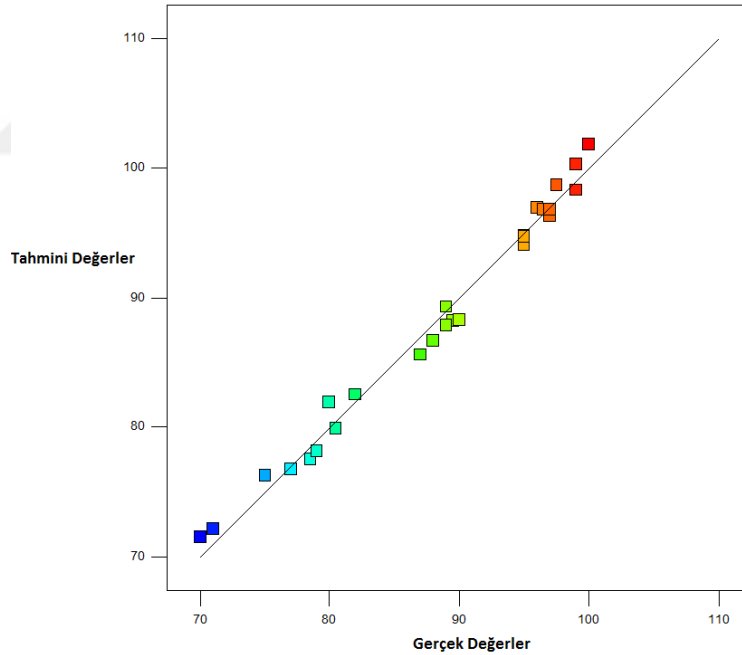
Model tarafından önerilen gerçek ve kodlanmış faktörler için boya giderimi Denklem (4.5) ve Denklem (4.6) aşağıda gösterilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Renk Giderimi (\%)} = & +31,57 + 12,90 \times pH + 55 \times Akım - 2,68 \times \\
 & \text{Adsorbent Miktarı} + 2,39 \times Süre - 1,003 \times pH^2 - 59,375 \times Akım^2 + 2,12 \times \\
 & \text{Adsorbent Miktarı}^2 - 0,09 \times Süre^2 + 1,87 \times pH \times Akım + 0,031 \times pH \times \\
 & \text{Adsorbent Miktarı} - 0,05 \times pH \times Süre - 8,75 \times Akım \times \text{Adsorbent Miktarı} + \\
 & 0,5 \times Akım \times Süre - 0,025 \times \text{Adsorbent Miktarı} \times Süre
 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Renk Giderimi (\%)} = & +96,83 + 3,88 \times A + 4,50 \times B + 1 \times C + 1,29 \times D - \\ & 16,06 \times A^2 - 2,37 \times B^2 + 2,12 \times C^2 - 2,44 \times D^2 + 1,50 \times A \times B + 0,12 \times A \times C - \\ & 1 \times A \times D - 1,75 \times B \times C + 0,50 \times B \times D - 0,13 \times C \times D \end{aligned} \quad (4.6)$$

Gerçek faktörlerin etkisini sunan Denklem (4.5)'daki faktörler için yanıt tahminini sağlarken Denklem (4.6) faktörlerin bağıl etkisinin hesaplamasında kullanılmaktadır. Gerçek faktör denkleminde katsayıların ölçeklenmesi ve kesişimin tasarım alanının merkezinde bulunmamasından dolayı faktörlerin bağıl etkileri kodlanmış denklem ile yapılmaktadır. Kodlanmış denklemden yola çıkarak hibrit proseste kullanılan dört faktörün de boya giderimi üzerindeki etkisi birbirine çok yakındır ancak en etkili faktörün akım olduğu belirlenmiştir.

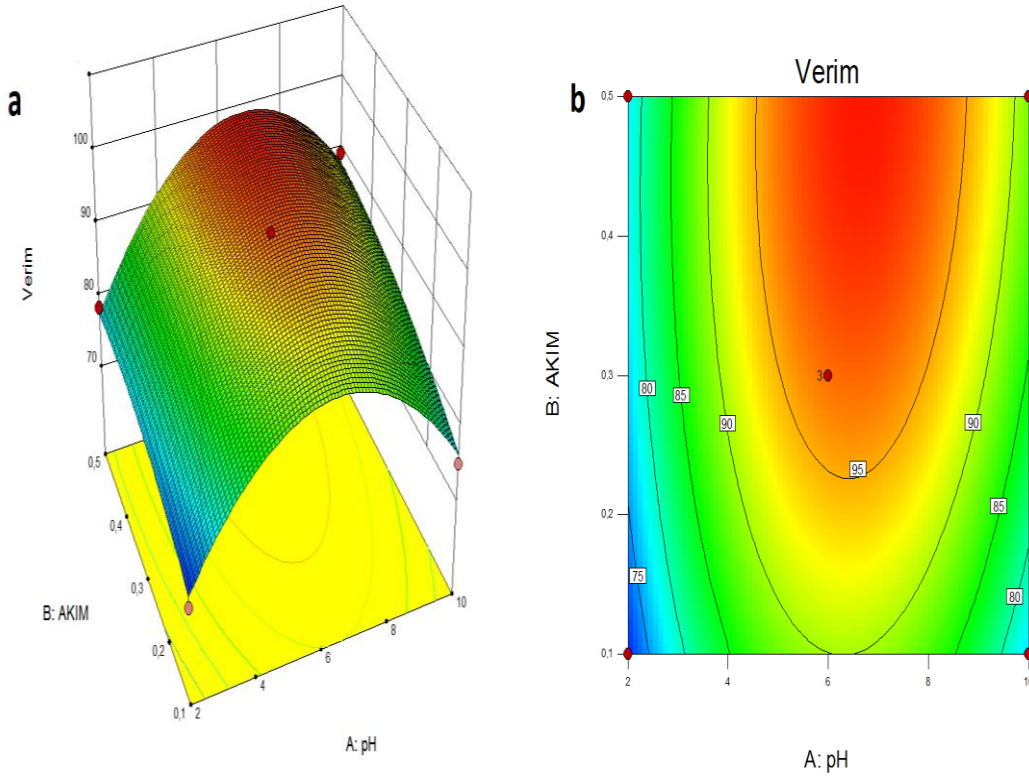
Şekil 4.19'da model tarafından tahmin edilen boya giderim verimleri ile deneyde elde edilen boya giderim verimleri karşılaştırması verilmiştir.



Şekil 4.19. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit prosesi ile boya giderimi için tahmini değerlere karşı gerçek değerler

Boya giderim verimleri %70-100 aralığında dağılım göstermektedir. 45 derece çizgisinin etrafında veriler rastgele dağılmış olduğundan tahminler yüksek doğruluktadır. Tablo 3.13'e göre hibrit proses ile en yüksek boya giderimi %100 olarak elde edilmiştir (deney

no: 14, pH 6, akım 0,5 A, adsorbent miktarı 0,5 g, süre 10 dk). Şekil 4.20’de pH ve akımın boya giderimi üzerindeki etkisinin ikili etkileşim 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri verilmiştir.



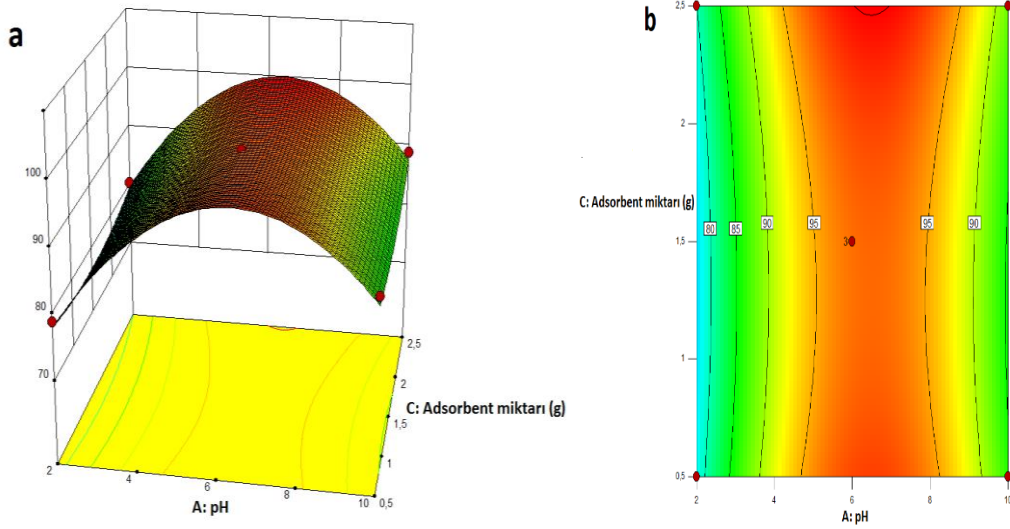
Şekil 4.20. Hibrit proses ile pH-akım ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur

Şekil 4.20a ve Şekil 4.20b’de n görüleceği üzere pH 6’da akımın 0,1 A’dan 0,5 A’e yükselmesiyle boya giderimi artmıştır. pH 6’dan daha düşük ve daha yüksek değerlerde ise boya gideriminde akımın etkisi olmamıştır.

Koagülasyonun başlangıç pH değerinden etkilenmesinin sebebi çözeltideki alüminyum türü koagülantlardan kaynaklanmaktadır.

Bellebia ve diğ., (2009) literatür çalışmasında pH’ın 3-7 aralığında olduğu zaman yüksek konsantrasyonda alüminyum koagülantların oluştuğunu göstermiştir. Alüminyum koagülant konsantrasyonu artmasıyla boya giderimi de artmıştır.

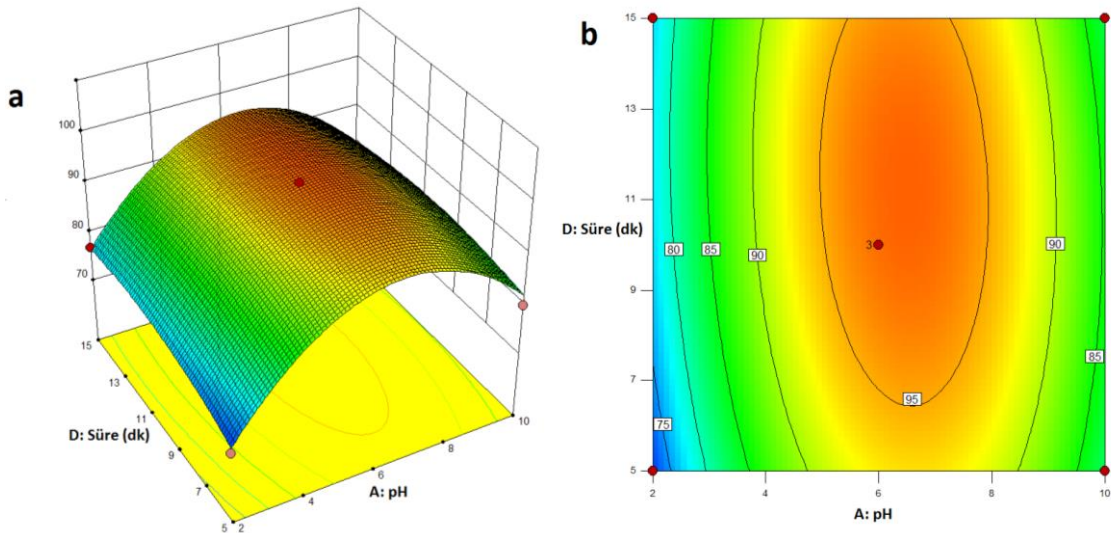
Şekil 4.21’de pH ve adsorbent miktarının boya giderimi üzerindeki etkisinin ikili etkileşim 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.21. Hibrit proses ile pH-akım ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur

Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b’de görüldüğü üzere adsorbent miktarının 0,5 g’dan 2,5 g’a artmasıyla boya giderim verimi %80’den %100’e çıkmıştır. pH 6’dan daha düşük değerlerde adsorbent miktarının artması boya giderimi üzerine etkisiz kalmıştır. Adsorbent miktarının etkisinin uygun pH değerinde boya giderimine etkisi olduğu görülmüştür.

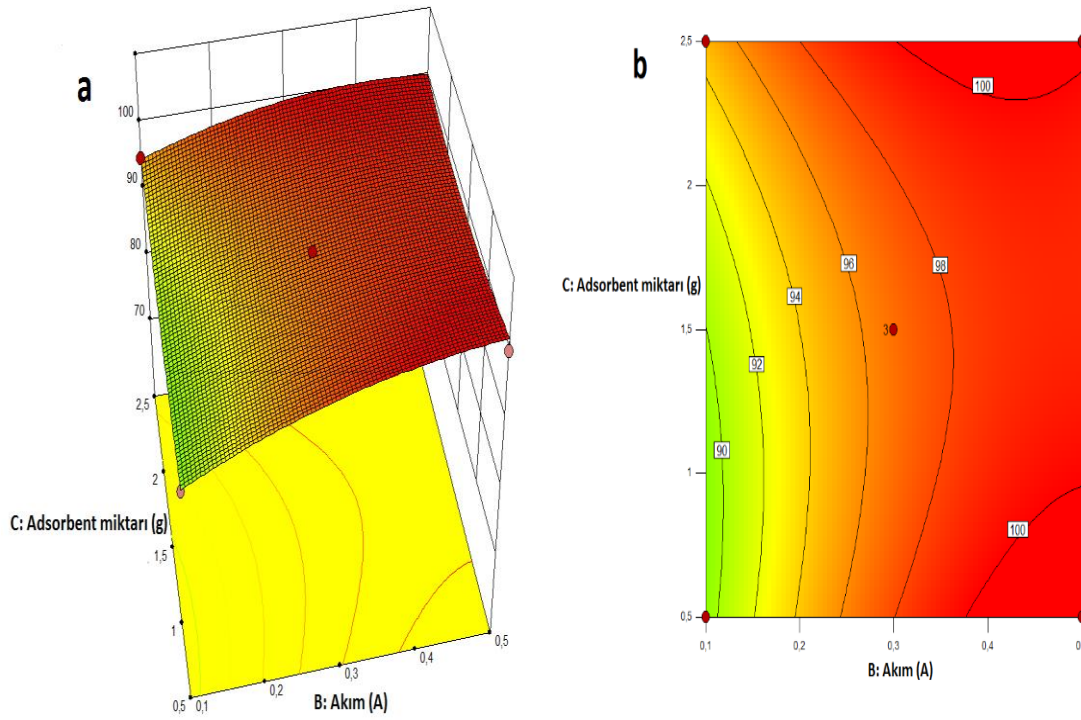
Şekil 4.22’de pH ve sürenin boya giderimi üzerindeki etkisinin ikili etkileşim 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.22. Hibrit proses ile pH-süre ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur

Şekil 4.22a’da sürenin boya giderimi üzerine etkisinin akım ve adsorbent miktarı kadar büyük etkisi olmadığı görülmüştür. Boya gideriminin en yüksek olduğu nokta pH 6 ve 15 dakikada gerçekleşmiştir. pH 6’dan daha düşük ve daha yüksek değerlerde süre artışı etkisiz kalmıştır. Çünkü optimum alüminyum hidroksit oluşumu pH 6’da gerçekleşmiştir.

Şekil 4.23’de akım-adsorbent miktarının boya giderimi üzerine etkisinin ikili etkileşim 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri verilmiştir.

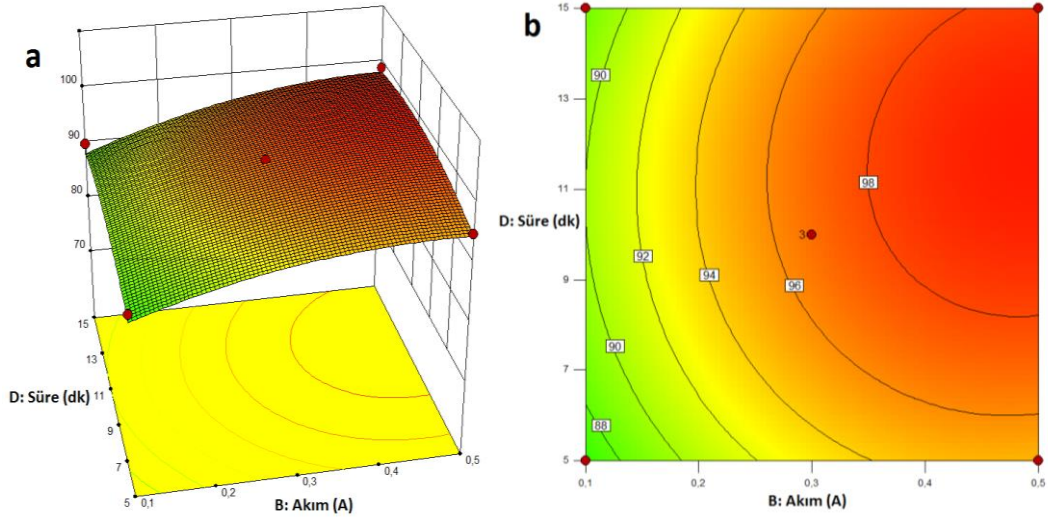


Şekil 4.23. Hibrit proses ile akım-adsorbent miktarı ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur

Şekil 4.23a ve 4.23b’de görüldüğü üzere akım 0,1 A’den 0,5 A doğru yükseldikçe boya giderimi artmıştır aynı durum adsorbent miktarının 1,5 g’dan 2,5 g’a yükselmesiyle artış devam etmiştir.

Akım-adsorbent miktarı ikili etkileşiminde boya giderimi %70’den %90-100 arasında gerçekleşmiştir.

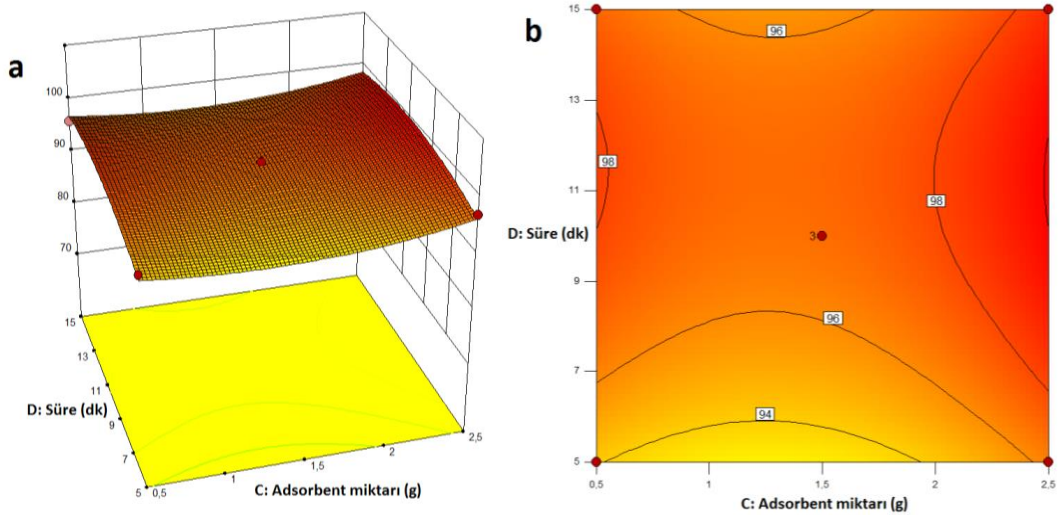
Akım ve sürenin boya giderimi üzerine etkisinin ikili etkileşim 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri Şekil 4.24’te verilmiştir.



Şekil 4.24. Hibrit proses ile akım-süre ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur

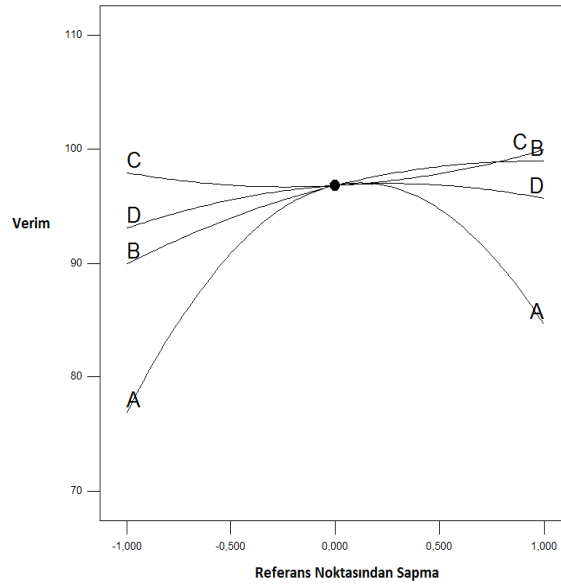
Şekil 4.24a ve Şekil 4.24b’de görüldüğü gibi akımın ve sürenin düşük olduğu deneyde verim %70-75 civarındayken akımın 0,1 A’den 0,5 A’e ve sürenin 5 dakikadan 15 dakikaya çıkmasıyla verim %95-100 arasında gerçekleşmiştir. Akım yoğunluğunun artmasıyla veriminin attığı gözlemlenmiştir çünkü anot ve katot üretilen alüminyum iyonların konsantrasyonu artmıştır (Bellebia ve diğ., 2009).

Adsorbent miktarı ve sürenin boya giderimi üzerine etkisinin ikili etkileşim 3D yüzey ve 2D kontur grafikleri Şekil 4.25’te verilmiştir.



Şekil 4.25. Hibrit proses ile adsorbent miktarı-süre ikili etkileşim grafikleri (a)3D yüzey, (b)2D kontur

Şekil 4.25a ve Şekil 4.25b’de görüleceği üzere pH sabit tutulduğunda adsorbent miktarı ile sürenin boya giderimi üzerine ikili etkisi olmamıştır. Boya giderimi %90-100 arasında gerçekleşmiştir. Adsorbent miktarı ve sürenin eş zamanlı artışının boya giderimi üzerine etkisi oldukça azdır. Çünkü hibrit prosesi etkileyen en önemli faktör pH’dır ve adsorbent miktarı ile sürenin tek başına boya giderimi üzerine etkileri yoktur. Şekil 4.26’da pH, akım, adsorbent miktarı ve süre faktörlerinin boya giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırıldığı pertürbasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 4.26. Elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit proses ile boya giderimi faktör etkileri pertürbasyon grafiği

Şekil 4.26’dan görüleceği üzere referans noktasından en büyük sapmayı A yani pH parametresi göstermiştir. Buradan yola çıkarak elektrokoagülasyon/adsorpsiyon hibrit prosesi ile boya gideriminde boyar maddeye pH faktörünün etki ettiğini söyleyebiliriz.

4.3.2. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon İle Boya Giderimi İçin Optimizasyon

Oluşturulan modelde iki farklı optimizasyon senaryosu oluşturulmuştur. Buna göre birinci senaryoda pH, akım deney aralığında, adsorbent miktarı ve süre minimize, boya giderimi maksimize (%100) seçilmiştir. Adsorbent miktarı ve sürenin önem düzeyi 3, boya gideriminin önem düzeyi 4 belirlenmiştir. Senaryo 1 için optimizasyon çözümleri Tablo 4.16’da gösterilmiştir.

Tablo 4.16. Senaryo 1 için optimizasyon çözümleri (hibrit proses)

Sıra	pH	Akım (A)	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	İstenirlik
1	6,78685	0,4999	0,500024	5,0029	98,0873	0,974
2	6,77725	0,49998	0,500096	5,0005	98,0866	0,974
3	6,71893	0,49998	0,500004	5,0003	98,0836	0,974
4	6,82376	0,49998	0,500032	5,00586	98,0926	0,974
5	6,86173	0,499966	0,500001	5,0001	98,0799	0,974
6	6,78523	0,497999	0,5000026	5,00012	98,0739	0,974
7	6,64829	0,499997	0,500008	5,00002	98,0702	0,974
8	6,74623	0,497576	0,500004	5,00211	98,073	0,974
9	6,7096	0,497028	0,500008	5,0001	98,0631	0,974
10	6,61051	0,499952	0,500004	5,00018	98,0588	0,974

Tablo 4.16' ya göre istenirlik değerleri birbirine eşit olan deneylerde boya gideriminin en yüksek olduğu birinci sıradaki deneyde pH 6,78685, akım 0,4999 A, adsorbent miktarı 0,500024 g ve sürenin 5,0029 dk olması halinde verimin %98,0873 olacağı öngörülmüştür.

Senaryo 2'de ise pH deney aralığında, akım, adsorbent miktarı ve süre minimize, boya giderimi ise maksimize edilmiştir. Sürenin önem düzeyi 3, akım ve adsorbent miktarının 4, boya gideriminin önem düzeyi 5 tercih edilmiştir. Senaryo 2'ye ait optimizasyon çözümleri Tablo 4.17'de gösterilmiştir.

Tablo 4.17. Senaryo 2 optimizasyon çözümleri (hibrit proses)

Sıra	pH	Akım (A)	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)	Boya Giderimi (%)	İstenirlik
1	6,4626	0,16308	0,5	5,03464	89,3106	0,834
2	6,47493	0,164504	0,500004	5,00262	89,3385	0,834
3	6,46548	0,163064	0,500006	5,08293	89,3657	0,834
4	6,45563	0,162626	0,500002	5,08706	89,3503	0,834
5	6,45793	0,162103	0,500008	5,09351	89,3337	0,834
6	6,45876	0,16245	0,500004	5,13207	89,3938	0,834
7	6,45452	0,165813	0,500014	5,09791	89,5086	0,834
8	6,45979	0,167454	0,50001	5,0048	89,4704	0,834
9	6,50659	0,164515	0,500002	5,12675	89,4804	0,834
10	6,41029	0,163132	0,500004	5,12931	89,4194	0,834

Akım faktörünün minimize edilmesi ve önem düzeylerinin bir kademe arttırılması boya gideriminin ve istenirlik düzeyinin düşmesine sebep olmuştur. Tablo 4.17'ye göre en yüksek boya giderimi pH 6,4626, akım 0,16308 A, adsorbent miktarı 0,5 g ve 5,03464 dakikada gerçekleşmiştir.

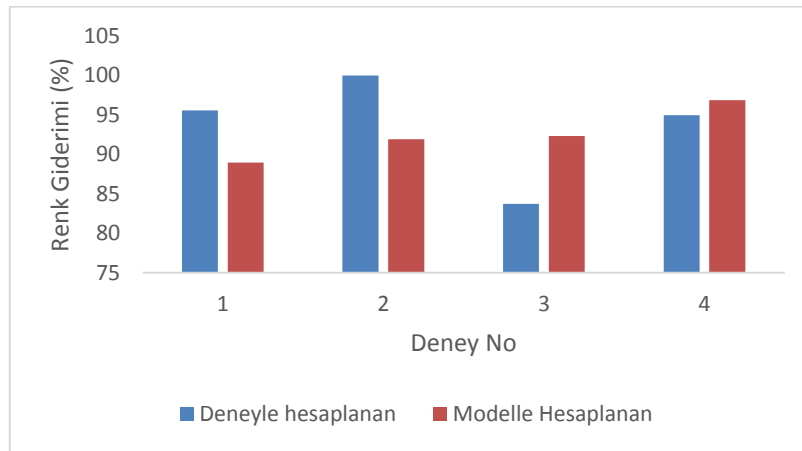
4.3.3. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon İle Boya Giderimi İçin Doğrulama Deneyleri

Doğrulama deneylerinde, modelin tahmin ettiği verim değerleriyle ile deneyde hesaplanan verim değerlerinin karşılaştırması için farklı pH (4-8), akım (0,2-0,4), adsorbent miktarı (0,1-0,8) ve sürede (8 dk) 4 deney gerçekleştirilmiştir. Doğrulama deneyleri Tablo 4.18'den elde edilen verilerden oluşan doğrulama deney grafiği Şekil 3.26'da gösterilmiştir.

Tablo 4.18. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon doğrulama deneyleri

Deney No	pH	Akım (A)	Adsorbent Miktarı (g)	Süre (dk)	Verim (%)
1	4	0,2	0,1	8	95,56
2	4	0,4	0,8	8	100
3	8	0,2	0,1	8	83,74
4	8	0,4	0,8	8	94,96

Yapılan doğrulama deneyleri boya giderim verimleri ile Design Expert programının tahmin ettiği verim değerleri karşılaştırması Şekil 4.27'de gösterilmiştir.

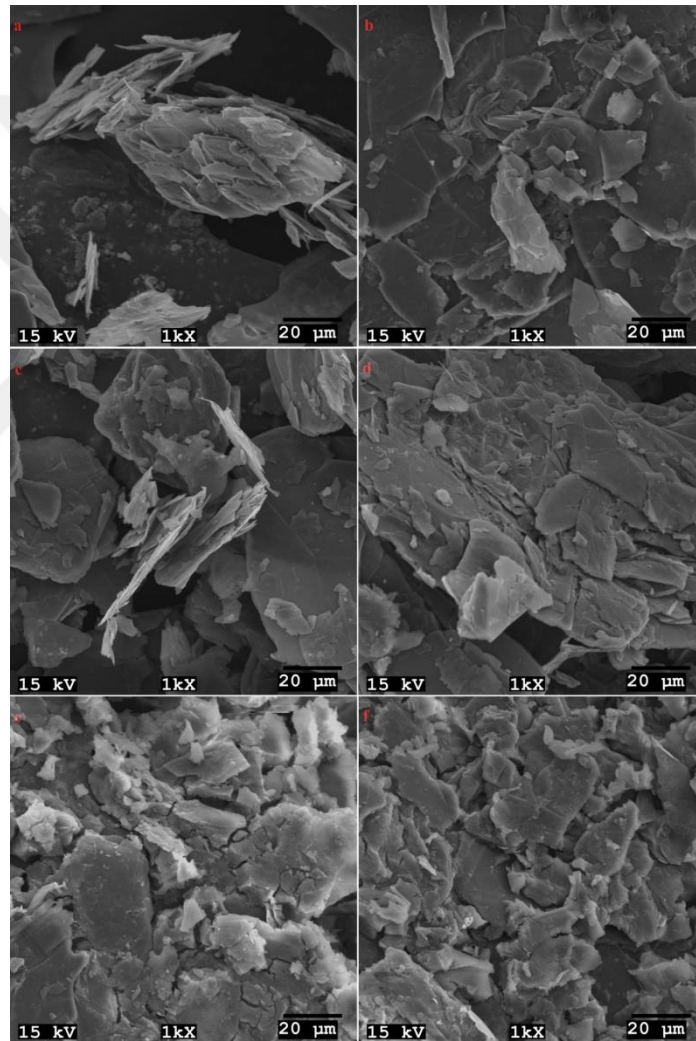


Şekil 4.27. Hibrit proses doğrulama deneyleri ile modelle hesaplanan boya giderim verimlerinin karşılaştırması

Şekil 4.27’de yapılan karşılaştırma ile hibrit proses yöntemiyle en yüksek boya giderim verimi (pH: 6,25 ,akım: 0,41 A, adsorbent miktarı: 0,56 g ve süre: 8 dk) şartlarında sağlanacağı öngörülmüştür.

4.4. Grafitin SEM Görüntüleri

Grafitin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak görüntülenmiştir. Şekil 4.28’de grafitin proses öncesi ham, adsorpsiyon ve hibrit prosesleri sonrası görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.28. Grafitin 1k boyutlu ve farklı açılardan SEM görüntüleri a-b) ham c-d) adsorpsiyon sonrası e-f) hibrit proses sonrası

Ham grafitin (Şekil 4.28a-b) ince pul tipi yığınlara sahip olduğu ve bu yapıların yüzeylerinin görece pürüzsüz olduğu görülmüştür. Bu bulgular, literatürde elde edilmiş benzer grafit görüntülerindeki tipik ince pul yapılarıyla uyumludur (Chaudhary ve diğ.,

2021; Oliveira ve diğ., 2018). Adsorpsiyon sonrası (Şekil 4.28c-d), grafitin sahip olduğu katmansal pul yapılarının korunduğu ve yüzeylerde belirgin bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebinin, grafit yüzeyinde fizikokimyasal olarak tutulan boya moleküllerinin morfolojide değişikliğe sebep olmaması olduğu düşünülmüştür. Hibrit proses sonrası (Şekil 4.28e-f) ise tabakasal pul yapıların üzerinde yığın halinde birikmeler görülmüştür. Bu birikmelerin sistemde oluşan ve grafit üzerine çöken alüminyum hidroksit olduğu düşünülmüştür.

4.5. Maliyet Analizi

Adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve hibrit prosesin uygulanabilirliği için işletim maliyeti önemli bir faktördür. Adsorpsiyon prosesinde adsorbent ve enerji, elektrokoagülasyonda enerji ve elektrot, hibrit proseste ise adsorbent, enerji ve elektrot üzerinden maliyet hesabı yapılmıştır. Optimum arıtma verimi şartlarında boyar madde içeren atıksuyun AD'da işletme maliyeti adsorbent miktarından ve çalkalamalı su banyosundan, EK'da alüminyum elektrot tüketimi ve doğru akım düzeneğinden, hibrit proseste ise adsorbent miktarı, enerji sarfıyatı ve elektrot çözünmesinden kaynaklanmaktadır.

EK prosesinde tüketilen elektrot miktarı $0,07 \text{ g Al}^{3+}/\text{m}^3$, hibrit proeste $0,054 \text{ g Al}^{3+}/\text{m}^3$ bulunmuştur. AD prosesinde kullanılan grafitin maliyeti $0,021\$$ olarak belirlenmiştir. Hesaplamalar Temmuz 2022 dolar kuru verileri $1\$ \approx 16,94 \text{ ₺}$ üzerinden yapılmıştır. Maliyet analizlerine atıksu ve filtre kağıdı maliyetleri dahil edilmemiştir.

Enerji Piyasa Düzenleme Kurulu tarafından Temmuz 2022'de belirlenen birim enerji maliyeti $0,080 \$/\text{kWh}$ 'dir. Kocaeli'de bulunan işyerlerinde Temmuz 2022'de belirlenen su maliyeti $1,66 \$/\text{m}^3$ 'tür.

Elektrot maliyeti $1,04 \$/\text{kg Al}$ olarak belirlenmiştir. Bu verilerden yola çıkarak AD, EK ve hibrit prosesin enerji maliyetleri sırasıyla $0,00091 \text{ kWsa}/\text{m}^3$, $0,0007 \text{ kWsa}/\text{m}^3$ hesaplanmıştır.

4.5.1. AD Maliyet Analizi

Boyar madde içeren 1L atıksuyun adsorpsiyon yöntemi ile boya gideriminde maliyet analizinde uygulanan şartlar Tablo 4.19'da gösterilmiştir.

Tablo 4.19. AD ile maliyet hesabında uygulanan şartlar

Atıksu Hacmi (100 mL)	Adsorbent Miktarı (g)	Reaksiyon Süresi (dk)	Karıştırma Hızı (rpm)
0,0001 m ³	1,46	41	150

Uygulanan şartlarda AD ile boyar madde giderim maliyeti sonucu Tablo 4.20’de gösterilmiştir.

Tablo 4.20. AD ile boya giderim maliyeti

Malzemeler	\$/ 100 mL
Grafit adsorbent maliyeti	0,0215
Çalkalamalı su banyosu enerjisi	0,028
Toplam	0,0495

Tablo 4.20’ye göre 1L boyar madde içeren atıksuyun AD yöntemi ile arıtım maliyeti ≈ 0,495 \$ hesaplanmıştır.

4.5.2. EK Maliyet Analizi

Boyar madde içeren 1L atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemi ile boya giderim maliyetlerinin hesabında kullanılan şartlar Tablo 4.21’de gösterilmiştir.

Tablo 4.21. EK ile maliyet hesabında uygulanan şartlar

Atıksu Hacmi (500 mL)	Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Karıştırma Hızı (rpm)	Reaksiyon Süresi (dk)
0,0005 m ³	31,33	150	10

Uygulanan şartlarda EK ile boyar madde giderim maliyet sonucu Tablo 4.22’de gösterilmiştir.

Tablo 4.22. EK ile boyar giderim maliyeti

Malzemeler	\$/500 mL
Manyetik karıştırıcı enerjisi	0,00091
Doğru akım güç kaynağı enerjisi	0,107
Toplam	0,10791

Tablo 4.22'ye göre boyar madde içeren 1L atıkuyun EK yöntemi ile boya giderim maliyeti $\approx 0,21582$ \$ bulunmuştur.

4.5.3. Hibrit Proses Maliyet Analizi

Hibrit proses ile boyar madde içeren 1L atıksuyun boya gideriminin maliyet hesabında uygulanan şartlar Tablo 4.23'de gösterilmiştir.

Tablo 4.23. Hibrit proses ile maliyet hesabında uygulanan şartlar

Atıksu Hacmi (500 mL)	Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Adsorbent Miktarı (g)	Reaksiyon Süresi (dk)	Karıştırma Hızı (rpm)
0,0005 m ³	27,33	0,56	8	150

Tablo 4.23'teki uygulanan şartlarla boya giderim maliyeti Tablo 4.24'te verilmiştir.

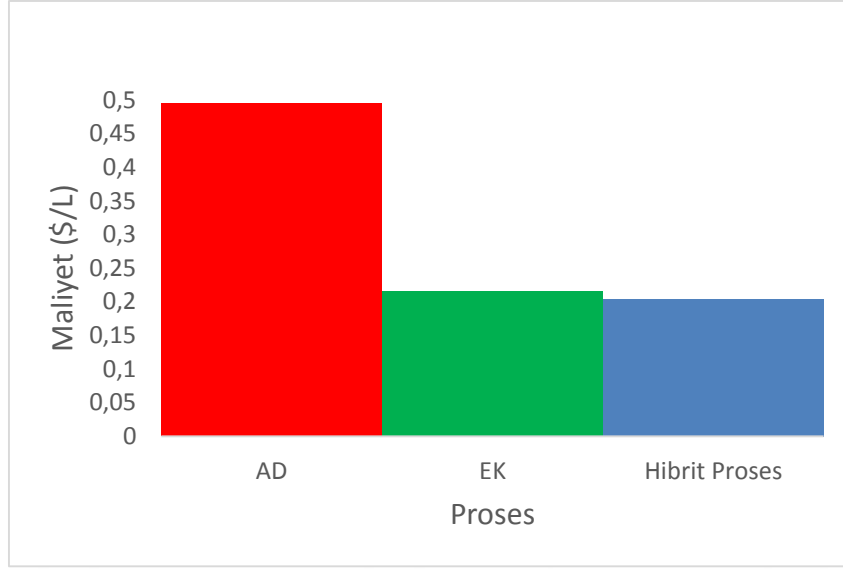
Tablo 4.24. Hibrit proses ile boya giderim maliyeti

Malzemeler	\$/500 mL
Manyetik karıştırıcı enerjisi	0,000728
Grafit adsorbent maliyeti	0,00824
Doğru akım güç kaynağı enerjisi	0,0933
Toplam	0,1023

Tablo 4.24'e göre 1L boyar madde içeren atıksuyun hibrit proses ile boya giderimi $\approx 0,2046$ \$ hesaplanmıştır.

AD, EK ve hibrit prosesin boya gideriminde ortaya çıkan maliyetlerin karşılaştırması Şekil 4.29'da gösterilmiştir.

Şekil 4.29'a göre boya gideriminde en düşük maliyetli yöntem hibrit proses olmuştur. AD ile EK proseslerinin birleştirilmesiyle yapılan çalışmalarda düşük reaksiyon süresi, düşük enerji sarfıyatı ve yüksek arıtım verimi ile tekil prosesleri iyileştirdiği görülmüştür (Barhoumi ve diğ., 2019).



Şekil 4.29. AD, EK ve hibrit proses maliyet karşılaştırması

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve bu proseslerin birlikte uygulandığı hibrit prosesin azo boyar maddenin giderimindeki verimleri araştırılmıştır. EK ve hibrit proseste monopolar paralel alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve hibrit proseste organik adsorbent türü olan grafit kullanılmıştır. Çalışma sonuçları aşağıda gösterilmiştir:

Azo boyanın gideriminde uygulanan adsorpsiyon deneyleri Box-Behnken deney tasarımı ile tasarlanmıştır. Buna göre boya giderimi üzerine pH, adsorbent miktarı ve sürenin etkileri araştırılmıştır. Seçilen düzeylerde modelde elde edilen sonuçların istatistiksel anlamlılığı incelemiştir. Değerlendirme sonucunda adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrenin pH olduğu görülmüştür. Sürenin adsorpsiyona etkisi ise düşük olmuştur. Adsorpsiyon prosesinde en yüksek boya giderimi pH 2, adsorbent miktarı 1,5 g ve 40 dakika sürede gerçekleşmiştir.

Elektrokoagülasyon deneyleri BBT deney tasarımı ile tasarlanmıştır. Buna göre boya giderimi üzerine pH, akım ve sürenin etkileri incelenmiştir. Seçilen düzeylerde modelden elde edilen sonuçların istatistiksel anlamlılığı araştırılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde en yüksek boya giderimi pH 6, akım 0,5 A ve 15 dakika sürede gerçekleşmiştir. Kodlanmış katsayılar tablosuna göre elektrokoagülasyona etki eden en önemli faktörün pH olduğu görülmüştür. Akım ve sürenin prosese etkileri birbirine yakın seviyede çıkmıştır.

BBT deney tasarımı hibrit prosese uygulanmıştır. Azo boyanın bu prosesle arıtımında, boya giderimi üzerine adsorbent miktarı, pH, süre ve akımın etkileri incelenmiştir. Prosese en büyük etkiyi pH faktörünün yaptığı kodlanmış katsayılar tablosundan belirlenmiştir. Diğer üç faktörün etkileri ise akım, adsorbent miktarı, süre olarak sıralanmıştır. Elektrokoagülasyon/Adsorpsiyon hibrit prosesinde en yüksek boya giderim verimi akım 0,5 A ,pH 6, süre 10 dk ve adsorbent miktarı 0,5 gramda elde edilmiştir.

Elektrokoagülasyon ve hibrit prosese bakıldığında alüminyum elektrotların pH 6'da optimum seviyede kompleks metal hidroksitler üreterek boya giderimini yükselttiği görülmüştür.

Tüm proseslerin deney sonuçları karşılaştırıldığında hibrit prosesin diğer proseslere göre boya gideriminde daha etkili olduğu belirlenmiştir. Hibrit proses ile yapılan deneylerde kısa sürede yüksek boya giderim verimi elde edilmiştir. Proseslerin boya giderimine etkileri hibrit proses > elektrokoagülasyon > adsorpsiyon şeklinde sıralanmıştır.

Adsorpsiyon ve hibrit sistemde optimum adsorbent miktarı ve reaksiyon süresi sırasıyla; 15 g/L ve 40 dk; 1 g/L ve 10 dk olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre düşük adsorbent miktarı ve reaksiyon süresi nedeniyle hibrit sistemin daha uygun maliyetli olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve hibrit proses için yapılan doğrulama deneylerinin değerleriyle, yüzey yanıt yöntemi kullandığımız modelin tahmini değerleri karşılaştırılmış ve tutarlı olduğu görülmüştür.

Modelden elde edilen R^2 değerleri adsorpsiyon, elektrokoagülasyon ve hibrit proses için sırasıyla 0,98; 0,99 ve 0,97 modelin anlamlı olduğunu göstermektedir.

Prosesler için yapılan maliyet analizinde sırasıyla hibrit proses (0,2046 \$/L) < elektrokoagülasyon (0,215\$/L) < adsorpsiyon (0,495 \$/L) şeklindedir ve bu sıralamaya göre hibrit proses en düşük maliyetli yöntem olarak belirlenmiştir.

Adsorbent olarak kullanılan grafitin proses öncesi hali, adsorpsiyon sonrası ve hibrit proses sonrası SEM görüntüleri incelenmiştir. Ham grafitin parçalı pürüzsüz yığınlara sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon sonrası, grafitin parçalı pul yapılarının korunduğu ve hibrit proses sonrası ise bu yapıların üzerinde yığın halinde birikmeler olduğu görülmüştür.

Proseslere etki eden diğer parametrelerin (elektrotlar arası mesafe, başlangıç boya konsantrasyonu, elektrolit dozu, sıcaklık) boya giderimine etkileri incelenebilir.

Bu çalışmada maliyeti düşük grafit kullanılarak yüksek boya giderim verimi elde edilmiştir. İlerideki çalışmalarda bu malzemenin özellikleri geliştirilerek arıtma verimlerinin artacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R., & Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5(39), 30801–30818.
- Ait Ouaisa, Y. A., Chabani, M., Amrane, A., Bensmaili, A. (2013). Removal of Cr(VI) from Model Solutions by a Combined Electrocoagulation Sorption Process. *Chemical Engineering and Technology*, 36(1), 147–155.
- Aji, B. Al, Yavuz, Y., & Koparal, A. S. (2012). Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, 86, 248–254.
- Al-Amoudi, A., & Lovitt, R. W. (2007). Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science*, 303(1–2), 4–28.
- Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., Alkaim, A. F. (2017). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3381–S3393.
- Allègre, C., Moulin, P., Maisseu, M., Charbit, F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269(1–2), 15–34.
- Aouni, A., Lafi, R., Hafiane, A. (2017). Feasibility evaluation of combined electrocoagulation/adsorption process by optimizing operating parameters removal for textile wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 60, 78–87.
- Atabey, M. (2019). Reaktif Red 195 İçeren Tekstil Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 613767.
- Aydın, S. (2018). Atık Sulardan Tekstil Boyar Maddelerin Giderimi İçin Kriyojel-Mantar Kompozit Sistemi Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 493670.
- Badawy, A. A., Ibrahim, S. M., Essawy, H. A. (2020). Enhancing the Textile Dye Removal from Aqueous Solution Using Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared in Presence of Fulvic Acid. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(5), 1798–1813.
- Balouchi, H., Baziar, M., Dehghan, A., Alidadi, H., Shams, M. (2020). Combination of electrocoagulation and MOF adsorption systems for EBT removal from water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–11.
- Barhoumi, A., Ncib, S., Chibani, A., Brahmi, K., Bouguerra, W., Elaloui, E. (2019). High-

rate humic acid removal from cellulose and paper industry wastewater by combining electrocoagulation process with adsorption onto granular activated carbon. *Industrial Crops and Products*, 140, 111715.

- Başer, İ., İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası*(2). Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü.
- Bellebia, S., Kacha, S., Bouberka, Z., Bouyakoub, A. Z., Derriche, Z. (2009). Color Removal from Acid and Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Adsorption Processes. *Water Environment Research*, 81(4), 382–393.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1).
- Bhatia, D., Sharma, N. R., Singh, J., Kanwar, R. S. (2017). Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(19), 1836–1876.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643.
- Burkinshaw, S. M., Salihu, G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 6 analysis of conventional models that describe the manner by which inorganic electrolytes promote reactive dye uptake on cellulosic fibres. *Dyes and Pigments*, 161, 595–604.
- Büyükbecar, B. Z. (2021). Gözenekli Karbon Metaloksit Kompozit Malzemelerin Karbondioksit ve Metan Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 665828.
- Can, O. T., Bayramoglu, M., Kobya, M. (2003). Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using iron electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res*, 42, 3391–3396.
- Castañeda-Díaz, J., Pavón-Silva, T., Gutiérrez-Segura, E., Colín-Cruz, A. (2017). Electrocoagulation-Adsorption to Remove Anionic and Cationic Dyes from Aqueous Solution by PV-Energy. *Journal of Chemistry*, 14.
- Chaudhary, J., Thakur, S., Mamba, G., Prateek, Gupta, R. K., Thakur, V. K. (2021). Hydrogel of gelatin in the presence of graphite for the adsorption of dye: Towards the concept for water purification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104762.
- Chellam, S., & Sari, M. A. (2016). Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 490–501.

- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11–41.
- Çiftçi, N. B. (2021). Odun Külünden Elde Edilen Nanomanyetit Kompozitin Endüstriyel Atıksulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fe, Mn Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 693319.
- Cotillas, S., Llanos, J., Cañizares, P., Mateo, S., Rodrigo, M. A. (2013). Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation. *Water Research*, 47(5), 1741–1750.
- Couto, S. R. (2007). Decolouration of industrial azo dyes by crude laccase from *Trametes hirsuta*. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 768–770.
- Cuhadaroglu, A. D., Kara, E. (2018). Graphite: A Review. *Teknik Bilimler Dergisi*, 8(1), 14–33.
- Daneshvar, N., Khataee, A. R., Amani Ghadim, A. R., Rasoulifard, M. H. (2007). Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 566–572.
- Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., Drioli, E. (2015). Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. *Journal of Environmental Management*, 147, 55–72.
- Demir, E., & Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler/Adsorbents: Classification, Properties, Use and Projections. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 70–79.
- Doğan, G. (2017). Doğal ve Modifiye Edilmiş Adsorbentler Kullanarak Katyonik Boyarmaddelerin Atıksulardan Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 462884.
- Donia, A. M., Atia, A. A., Al-amrani, W. A., El-Nahas, A. M. (2009). Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 1544–1550.
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., van Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98(12), 2369–2385.
- Garcia-Segura, S., Eiband, M. M. S. G., de Melo, J. V., Martínez-Huitle, C. A. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 267–299.
- Garg, D., Majumder, C. B., Kumar, S., Sarkar, B. (2019). Removal of Direct Blue-86 dye

from aqueous solution using alginate encapsulated activated carbon (PnsAC-alginate) prepared from waste peanut shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103365.

- Günay, A., Gündüz, Z., Özçelik, F. S. (2020). Investigation of the Removal of Reactive Red 195 Dye from Aqueous Solutions by Electrocoagulation and Electrocoagulation / Adsorption Processes Reaktif Red 195, *8th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*, Bursa, Türkiye, 23-25 October.
- Guo, Z., Zhang, Y., Jia, H., Guo, J., Meng, X., Wang, J. (2022). Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation. *Science of the Total Environment*, 806, 150529.
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1–21.
- Hassaan, M. A., El Nemr, A., Madkour, F. F. (2017). Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 43(1), 11–19.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366.
- Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M., Mitchell, C. A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(2–3), 233–248.
- Hunger, K. (2003). Role of regional medical support and collaboration center in regional medical care support hospitals. *IRYO - Japanese Journal of National Medical Services*, 71(11).
- Iqbal, J., Wattoo, F. H., Wattoo, M. H. S., Malik, R., Tirmizi, S. A., Imran, M., Ghangro, A. B. (2011). Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 389–395.
- Irshad, S., Sultana, H., Usman, M., Saeed, M., Akram, N., Yusaf, A., Rehman, A. (2021). Solubilization of direct dyes in single and mixed surfactant system: A comparative study. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114201.
- Jalil, S. N. A., Amri, N., Ajien, A. A., Ismail, N. F., Ballinger, B. (2019). A hybrid electrocoagulation-adsorption process for fluoride removal from semiconductor wastewater. *Journal of Physics: Conference Series*, 1349(1).
- Joshi, M., Bansal, R., Purwar, R. (2004). Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 29(2), 239–259.

- Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697.
- Keyikoğlu, R. (2018). Boyar Maddelerin Molekül Ağırlığının Elektrooksidasyon ve Elektrokoagülasyon Proseslerinde Renk Giderme Verimine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 486746.
- Khandegar, V., Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management*, 128, 949–963.
- Kiernan, J. (2001). Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes. İçinde *Biotechnic & Histochemistry*, 76, 5–6.
- Kobyas, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydinler, C., Demirbas, E. (2006). Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 190(1–3), 201–211.
- Kobyas, Mehmet, Bayramoglu, M., Eyvaz, M. (2007). Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 311–318.
- Kocaer, F. O., Alkan, U. (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 7(1), 47–55.
- Kolesnikov, V. A., Il'in, V. I., Brodskiy, V. A., Kolesnikov, A. V. (2017). Electroflotation during wastewater treatment and extraction of valuable compounds from liquid technogenic waste: A review. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 51(4), 369–383.
- Krishnan, S., Rawindran, H., Sinnathambi, C. M., Lim, J. W. (2017). Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 206(1).
- Kuhn, A. T. (2007). Electrolytic decomposition of cyanides, phenols and thiocyanates in effluent streams-a literature review. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 21(2), 29–34.
- Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N. K., & Bikiaris, D. N. (2013). Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents - An Overview. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*.
- Lee, C. S., Robinson, J., Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489–508.

- Ma, C. M., Hong, G. B., Wang, Y. K. (2020). Performance evaluation and optimization of dyes removal using rice bran-based magnetic composite adsorbent. *Materials*, 13(12), 1–18.
- Mallesh, B. (2018). A Review of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment. *International Journal of ChemTech Research*, 11 (03), 289-302.
- Marcucci, M., Nosenzo, G., Capannelli, G., Ciabatti, I., Corrieri, D., Ciardelli, G. (2001). Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies. *Desalination*, 138(1–3), 75–82.
- Martínez-Huitle, C. A., Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324–1340.
- Mathuram, M., Meera, R., Vijayaraghavan, G. (2018). Application of Locally Sourced Plants as Natural Coagulants For Dye Removal from Wastewater: A Review. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2508(7), 2058–2070.
- Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Mercier, G., Blais, J. F. (2006). Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 581–590.
- Modirshahla, N., Behnajady, M. A., Mohammadi-Aghdam, S. (2008). Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3), 778–786.
- Mohtashami, R., Shang, J. Q. (2019). Electroflotation for Treatment of Industrial Wastewaters: A Focused Review. *Environmental Processes*, 6(2), 325–353.
- Mok, C. F., Ching, Y. C., Muhamad, F., Abu Osman, N. A., Hai, N. D., Che Hassan, C. R. (2020). Adsorption of Dyes Using Poly(vinyl alcohol) (PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(3), 775–793.
- Mollah, M. Yousuf A., Schennach, R., Parga, J. R., Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)- science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84, 29–41.
- Mollah, Mohammad Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 199–210.
- Moradihamedani, P. (2021). Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review. *Polymer Bulletin*.

- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41.
- Myllymäki, P., Lahti, R., Romar, H., Lassi, U. (2018). Removal of total organic carbon from peat solution by hybrid method—Electrocoagulation combined with adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 24, 56–62.
- Nandi, B. K., Goswami, A., Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 583–590.
- Nigri, E. M., Santos, A. L. A., Rocha, S. D. F. (2020). Removal of organic compounds, calcium and strontium from petroleum industry effluent by simultaneous electrocoagulation and adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 37(June), 101442.
- Ofomaja, A. E. (2008). Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. *Biochemical Engineering Journal*, 40(1), 8–18.
- Oliveira, L. S., Alba, J. F. G., Silva, V. L., Ribeiro, R. T., Falcão, E. H. L., Navarro, M. (2018). The effect of surface functional groups on the performance of graphite powders used as electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818, 106–113.
- Önal, Y., Akmil-Başar, C., Eren, D., Sarici-Özdemir, Ç., Depci, T. (2006). Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2–3), 150–157.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A. S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1–2), 173–179.
- Pajootan, E., Arami, M., Mahmoodi, N. M. (2012). Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(2), 282–290.
- Pearse, M. J. (2003). Historical use and future development of chemicals for solid-liquid separation in the mineral processing industry. *Minerals Engineering*, 16(2), 103–108.
- Pernyeszi, T., Farkas, R., Kovács, J. (2019). Methylene blue adsorption study on microcline particles in the function of particle size range and temperature. *Minerals*, 9(9).
- Popa, S., Radulescu-Grad, M. E., Perdivara, A., Mosoarca, G. (2021). Aspects regarding colour fastness and adsorption studies of a new azo-stilbene dye for acrylic resins. *Scientific Reports*, 11(1), 1–9.

- Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., Haghdoust, S. (2021). Fundamentals of adsorption technology. *Interface Science and Technology*, 33(1).
- Qayyum, S., Nasir, A., Mian, A. H., Rehman, S., Qayum, S., Siddiqui, M. F., Kalsoom, U. (2020). Extraction of peroxidase enzyme from different vegetables for biodegradation of vat dyes. *Applied Nanoscience*, 10(12), 5191–5199.
- Rápó, E., Tonk, S. (2021). Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). *Molecules*, 26(5419).
- Rauf, M. A., Ashraf, S. S. (2012). Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 209.
- Raval, N. P., Shah, P. U., Shah, N. K. (2017). Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Applied Water Science*, 7(7), 3407–3445.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247–255.
- Ruan, W., Hu, J., Qi, J., Hou, Y., Zhou, C., Wei, X. (2019). Removal of dyes from wastewater by nanomaterials : A review. *Advanced Materials Letters*, 10(1), 9–20.
- Sahu, O., Mazumdar, B., Chaudhari, P. K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2397–2413.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1–3), 1–13.
- Samsami, S., Mohamadi, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R., Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138–163.
- Sarayu, K., Sandhya, S. (2012). Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167(3), 645–661.
- Särkkä, H., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. (2015). Recent developments of electro-oxidation in water treatment - A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, 46–56.
- Särkkä, H., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. (2015). Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods - A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 755, 100–108.

- Pilatin, B. K. (2013). Decolorization and detoxification of some reactive textile dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Biological Diversity and Conservation*, 3, 26–34.
- Sevimli, M. F. (2000). Tekstil endüstrisi atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 100771.
- Shen, F., Chen, X., Gao, P., Chen, G. (2003). Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering Science*, 58(3–6), 987–993.
- Sia, Y. Y., Tan, I. A. W., Abdullah, M. O. (2020). Palm oil mill effluent treatment using electrocoagulation-adsorption hybrid process. *Materials Science Forum*, 997 MSF(Cd), 139–149. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.997.139>
- Šljivić-Ivanović, M., Smičiklas, I. (2020). Utilization of C&D waste in radioactive waste treatment—Current knowledge and perspectives. *Advances in Construction and Demolition Waste Recycling*, 475–500.
- Song, P., Yang, Z., Zeng, G., Yang, X., Xu, H., Wang, L., Xu, R., Xiong, W., Ahmad, K. (2017). Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 317, 707–725.
- Srivastava, H. P., Arthanareeswaran, G., Anantharaman, N., Starov, V. M. (2011). Performance of modified poly(vinylidene fluoride) membrane for textile wastewater ultrafiltration. *Desalination*, 282, 87–94.
- Stjepanović, M., Velić, N., Galić, A., Kosović, I., Jakovljević, T., Habuda-Stanić, M. (2021). From waste to biosorbent: Removal of congo red from water by waste wood biomass. *Water (Switzerland)*, 13(3).
- Sülkü, A. S. (2012). Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 322664.
- Sundararaman, T. R., Ramamurthi, V., Partha, N. (2009). Decolorization and COD Removal of Reactive Yellow 16 by Fenton Oxidation and Comparison of Dye Removal with Photo Fenton and Sono Fenton Process. *Modern Applied Science*, 3(8), 15–22.
- Süzen, Y. (2015). Tekstil Endüstrisi Boyar Maddelerinin Fenton Oksidasyonu ile Sulu Ortamlardan Giderimi Ve Yanıt Yüzey Yöntemiyle (YYY) Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 421375.
- Şentürk, İ., Alzein, M. (2020). Adsorption of Acid Violet 17 onto acid-activated pistachio shell: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Acta Chimica Slovenica*, 67(1), 55–69.

- Taira, N., Murakami, Y., Yamane, M., Wakida, S., Takeda, S., Siroma, Z., Higashi, K., Takenaka, H. (1998). Application of solid polymer electrolyte for treatment of water colored by dyestuffs. Treatment of orange 2. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 21, 47–50.
- Taşçı, Ç. (2010). Boyar Maddeler. Bitirme Projesi, Sakarya Üniversitesi, Kimya , Sakarya.
- Terangpi, P., Chakraborty, S. (2017). Adsorption kinetics and equilibrium studies for removal of acid azo dyes by aniline formaldehyde condensate. *Applied Water Science*, 7(7), 3661–3671.
- Thella, K., Verma, B., Srivastava, V. C., Srivastava, K. K. (2008). Electrocoagulation study for the removal of arsenic and chromium from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43(5), 554–562.
- Thuong Thi Nguyen, Trinh Duy Nguyen, Long Giang Bach, Q. T. P. B. (2019). Adsorptive removal of Pb (II) using exfoliated graphite adsorbent: Influence of experimental conditions and magnetic CoFe₂O₄ decoration. *IIUM Engineering Journal*, 20(1), 202–215.
- Topal, Z. Remozal Brilliant Blue R (RBBR) Boyar Maddesinin Kitosan Kaplı Montmorillonit ile Gideriminin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 620843.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G. (2011). Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 26–34.
- Vasudevan, S., Sheela, S. M., Lakshmi, J., Sozhan, G. (2010). Optimization of the process parameters for the removal of boron from drinking water by electrocoagulation - A clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(7), 926–933.
- Verma, A., Thakur, S., Mamba, G., Prateek, Gupta, R. K., Thakur, P., Thakur, V. K. (2020). Graphite modified sodium alginate hydrogel composite for efficient removal of malachite green dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 1130–1139.
- Vijayaraghavan, J., Basha, S. J. S., Jegan, J. (2013). A Review On Efficacious Methods to Decolorize Reactive Azo Dye. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 7(1), 30–47.
- Wada, S., Kawabata, K. (2012). Soil Science and Plant Nutrition Ion adsorption on variable charge materials and thermodynamics of ion exchange. *Soil Science and Plant Nutrition*, 37(2), 191–200.

- Wilcox, J. (2012). Introduction to Carbon capture. *Springer*, DOI :10.1007/978-1-4614-2215-0_1
- Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Biotechnology*, 114(2), 38–41.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
- Yeow, P. K., Wong, S. W., Hadibarata, T. (2021). Removal of azo and anthraquinone dye by plant biomass as adsorbent – a review. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(1), 8218–8232.
- Yersel, G. (1978). Grafit Yataklarının Jeolojisi Madenciliği ve Dünya Üretimi. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 17–21.
- Yıldız, A. (2008). Reaktif Azo Boyanın Kitosan ile Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 233164.
- Yu, C. H., Huang, C. H., Tan, C. S. (2012). A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745–769.
- Zaied, M., Bellakhal, N. (2009). Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 995–1000.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J.-F. (2009). Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants. *Journal of Water Science*, 22(4).

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Görücü S., Gülümser Ç., Sezer M., Veli S. (2022). Color Removal Of Direct Yellow 142 Dyes With Aluminum Electrode Electrocaogulation Process And Optimization By Box-Behnken. *8th International Marmara Sciences Congress*, Kocaeli, Türkiye, 13-14 Mayıs 2022.



ÖZGEÇMİŞ

Ortaokul ve liseyi 2007-2013 yılları arasında Atafen Koleji'nde tamamladı. 2013 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 2019 yılında bu bölümden mezun olarak Çevre Mühendisi unvanıyla mezun oldu. 2019 yılında özel bir firmada arıtma teknolojileri üzerine çevre mühendisi ve 2021 yılında özel bir çevre danışmanlığı firmasında çevre mühendisi olarak çalıştı. 2019 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı'nda eğitim görmeye başladı. İyi seviyede İngilizce ve başlangıç seviyesinde İspanyolca bilmektedir.

