

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITIMINDA
ELEKTROOKSİDASYON UYGULAMASI VE YÜZEY YANIT
YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

SEMİH ÇAKIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Baybars Ali FİL (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Onur SÖZÜDOĞRU

BALIKESİR, HAZİRAN - 2023

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan **“BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITIMINDA ELEKTROOKSİDASYON UYGULAMASI VE YÜZEY YANIT YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU”** başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Semih ÇAKIR

Bu tez çalışması Destekleyen kuruluşu buraya yazınız tarafından (Proje numarasını buraya yazınız) nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITIMINDA ELEKTROOKSİDASYON UYGULAMASI VE YÜZEY YANIT YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
SEMİH ÇAKIR

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR BAYBARS ALİ FİL)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2023

Yapılan bu çalışmada, sentetik olarak hazırlanan atıksudan elektrooksidasyon yöntemiyle, grafit anot kullanılarak boyar maddelerin giderilmesi incelenmiştir. Çalışma için ele alınan sentetik atıksu, katyonik Metilen Mavisi, Malahit Yeşili, Astrazon Kırmızısı boyar maddeleri ile hazırlanmıştır. Elektrooksidasyon prosesi 4 adet grafit anot ve 4 adet paslanmaz çelik katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel şartların bir model üzerinde belirlenmesi için Design Expert programı kullanılarak her bir boya için otuz adet deney planlanmıştır. Planlanan modeldeki şartlar ile deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar yardımıyla Design Expert programına eklenerek 2 boyutlu kontur ve 3 boyutlu yüzey yanıt grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan analizlerde birbirinden bağımsız başlangıç boya konsantrasyonu (C_0), akım (A), destek elektrolit konsantrasyonu (DEK) ve pH değişkenlerinin boyar madde giderim verimine ve enerji tüketimine olan etkileri incelenmiştir. İletkenliğin sağlanabilmesi için destek elektrolit türü olarak 10 mM, 15 mM ve 20 mM NaCl kullanılmıştır. Deney süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Alınan numunelerin analizleri yardımıyla, giderim verimi ve enerji tüketim değerleri hesaplanmıştır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; artan akım ve DEK yanında, düşük başlangıç boya konsantrasyonu ve asidik pH değerlerinde giderim verimi artmıştır. Bunun yanında yüksek akım, bazik pH değerleri, başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ve düşük DEK'nda ise enerji tüketiminin arttığı gözlemlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Elektrooksidasyon, boyar madde, metilen mavisi, malahit yeşili, astrazon kırmızısı, katyonik boya, yanıt yüzey yöntemi

ABSTRACT

TREATMENT OF WASTEWATER DYE STUFF BY ELECTROOXIDATION APPLICATION AND OPTIMIZATION USING RESPONSE SURFACE METHOD

**MSC THESIS
SEMİH ÇAKIR**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

(SUPERVISOR: PROF. DR BAYBARS ALİ FİL)

BALIKESİR, JUNE - 2023

In this study, the removal of colorants from synthetically treated wastewater by electro-oxidation processes using a graphite anode was investigated. The synthetic wastewater treated for the study is combined with cationic dyes such as methylene blue, malachite green and astrazon red. The electro-oxidation process was carried out using 4 graphite anodes and 4 stainless steel cathodes. Thirty experiments were designed for each color using the Design Expert program to determine the experimental conditions on a model. Experiments were carried out with the conditions in the designed model and with the help of the obtained results two-dimensional contour and three-dimensional surface response graphs were created by inserting them into the Design Expert program. In the analyzes performed, the effects of independent initial dye concentration (C_0), current (A), supporting electrolyte concentration (SEC), and pH variables on dye removal efficiency and energy consumption were examined. To ensure conductivity, 10 mM, 15 mM and 20 mM NaCl were used as the supporting electrolyte type. The test time was determined to be 15 minutes. With the help of the analysis of the samples taken, the separation efficiency and the energy consumption values were calculated. According to the results of the studies, in addition to increasing current and SEC, removal efficiency increased at low initial dye concentrations and acidic pH values. In addition, it was observed that the energy consumption increased with high current, basic pH values, an increase in the initial dye concentration, and a low SEC.

KEYWORDS: Electrooxidation, dye, methylene blue, malachite green, astrazon red, cationic dye, surface response method

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | vii |
| TABLO LİSTESİ | xi |
| SEMBOL LİSTESİ | xii |
| ÖNSÖZ | xiv |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 3 |
| 2.1 Boyaların (renk) Çevre Mühendisliği Açısından Önemi ve Çevreye Etkileri | 3 |
| 2.1.1 Renkli Atıksuların Arıtılması | 3 |
| 2.2 Boyar Maddeler ve Özellikleri | 4 |
| 2.2.1 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması | 5 |
| 2.2.1.1 Dispersiyon Boyar Maddeler | 5 |
| 2.2.1.2 Direkt Boyar Maddeler | 5 |
| 2.2.1.3 Reaktif Boyar Maddeler | 5 |
| 2.2.1.4 Vat Boyar Maddeler | 6 |
| 2.2.1.5 Bazık Boyar Maddeler | 6 |
| 2.2.1.6 Asidik Boyar Maddeler | 6 |
| 2.2.1.7 Metal Kompleks Boyar Maddeler | 7 |
| 2.2.2 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması | 7 |
| 2.2.2.1 Azo Boyar Maddeler | 8 |
| 2.2.2.2 Kükürt Boyar Maddeler | 8 |
| 2.2.2.3 İndigo Boyar Maddeler | 9 |
| 2.2.2.4 Polimetin Boyar Maddeler | 9 |
| 2.2.2.5 Arilmetin Boyar Maddeler | 9 |
| 2.2.2.6 Antrakinon Boyar Maddeler | 10 |
| 2.2.2.7 Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler | 10 |
| 2.2.3 Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması | 10 |
| 2.2.3.1 Suda Çözünen Boyar Maddeler | 11 |
| 2.2.3.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler | 11 |
| 2.3 Elektrokimyasal Arıtma Sistemlerinin Genel Özellikleri | 12 |
| 2.3.1 Elektrokoagülasyon Prosesi (EC) | 13 |
| 2.3.2 Elektroflotasyon Prosesi (EF) | 14 |
| 2.3.3 Elektroflokülasyon Prosesi | 15 |
| 2.3.4 Elektrofiltrasyon Prosesi | 16 |
| 2.3.5 Elektrodializ Prosesi (ED) | 16 |
| 2.3.6 Elektro-Fenton Prosesi | 17 |
| 2.3.7 Elektrokoksidadasyon Prosesi (EOP) | 17 |
| 2.4 Elektrokoksidadasyon Prosesi (EOP)'ni Etkileyen Faktörler | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.1 Ön Arıtım | 21 |
| 2.4.2 Anot Malzemesi | 21 |
| 2.4.3 pH' ın Etkisi | 22 |
| 2.4.4 Akım Yoğunluğu..... | 22 |
| 2.4.5 Kullanılan Destek Elektrolit Türü ve Konsantrasyonu | 22 |
| 2.4.6 Elektrooksidasyonun Avantajları | 23 |
| 2.4.7 Elektrooksidasyonun Dezavantajları | 23 |
| 2.4.8 Elektrotların Yapılandırılması (Konfigürasyonu) | 24 |
| 2.5 Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)..... | 25 |
| 2.5.1 Box-Behnken Tasarımı (BBD) | 27 |
| 2.5.2 Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) | 28 |
| 3. METERYAL METOD | 29 |
| 3.1 Atıksu Karakterizasyonu | 29 |
| 3.2 Kullanılan Boyar Maddeler..... | 29 |
| 3.2.1 Metilen Mavisi | 29 |
| 3.2.2 Malahit Yeşili (Basic Green-4) | 30 |
| 3.2.3 Astrazon Kırmızısı (Cl Basic Violet 16, Astrazon Red Violet 3RN) | 30 |
| 3.3 Deneysel Düzenek | 31 |
| 3.3.1 Analitik Yöntemler ve Hesaplamalar | 32 |
| 3.3.2 Box-Behnken Deney Tasarımı (BBD)..... | 36 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI..... | 38 |
| 4.1 Metilen Mavisi İle İlgili Yapılan Çalışmalar | 38 |
| 4.1.1 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi | 47 |
| 4.1.2 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi | 49 |
| 4.1.3 Akım ve pH'ın Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi | 51 |
| 4.1.4 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi | 53 |
| 4.1.5 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi | 55 |
| 4.1.6 pH ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi | 57 |
| 4.1.7 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 59 |
| 4.1.8 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 61 |
| 4.1.9 Akım ve pH'ın Metilen Mavisi Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi..... | 63 |
| 4.1.10Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 65 |
| 4.1.11Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Metilen Mavisi Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 67 |
| 4.1.12Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Metilen Mavisi Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 69 |
| 4.1.13Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Giderimi İçin Olan Optimum Koşulların İncelenmesi | 70 |
| 4.2 Malahit Yeşili İle İlgili Yapılan Çalışmalar..... | 71 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.1 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi | 80 |
| 4.2.2 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi | 82 |
| 4.2.3 Akım ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi | 84 |
| 4.2.4 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi | 86 |
| 4.2.5 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi | 88 |
| 4.2.6 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi | 90 |
| 4.2.7 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 92 |
| 4.2.8 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 94 |
| 4.2.9 Akım ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 96 |
| 4.2.10 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 98 |
| 4.2.11 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 100 |
| 4.2.12 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 102 |
| 4.2.13 Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Giderimi İçin Olan Optimum Koşulların İncelenmesi | 104 |
| 4.3 Astrazon Kırmızısı İle İlgili Yapılan Çalışmalar | 104 |
| 4.3.1 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi | 113 |
| 4.3.2 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi | 115 |
| 4.3.3 Akım ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi | 117 |
| 4.3.4 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi | 119 |
| 4.3.5 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi | 121 |
| 4.3.6 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi | 123 |
| 4.3.7 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 125 |
| 4.3.8 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 127 |
| 4.3.9 Akım ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 129 |
| 4.3.10 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 131 |
| 4.3.11 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 133 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.12 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi | 135 |
| 4.3.13 Astrazon Kırmızısı Boyar Maddesinin Giderimi İçin Olan Optimum Koşulların İncelenmesi | 137 |
| 5. SONUÇ ve ÖNERİLER | 138 |
| 6. KAYNAKLAR | 140 |
| ÖZGEÇMİŞ | 147 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1: Elektrokoagülasyon prosesinin sistematik diyagramı..... | 14 |
| Şekil 2.2: Basit elektroflotasyon(EF) düzeneği | 15 |
| Şekil 2.3: Elektrodializ prosesi gösterimi | 16 |
| Şekil 2.4: Elektro - Fenton prosesinin reaksiyon mekanizmasının gösterimi | 17 |
| Şekil 2.5: Elektrooksidasyon sistemindeki kirleticilerin parçalanması | 18 |
| Şekil 2.6: Elektrooksidasyon sistemindeki kirleticilerin anot ve katot yüzeyinde parçalara ayrılması | 20 |
| Şekil 2.7: Aktif (a, c, d ve f) ve aktif olmayan (a, b ve e) organik bileşiklerin anot üzerinde aynı andaki oksidasyonu ve atıksu içerisinde mevcut klor bulunması sonucu oluşan anodik oksidasyonu | 20 |
| Şekil 2.8: Tek kutuplu seri bağlı EO prosesi | 24 |
| Şekil 2.9: Çift kutuplu seri bağlı EO prosesi | 25 |
| Şekil 2.10: Altı ardışık adımdan oluşan fiziksel kimya işlemlerinin simülasyonu ve optimizasyonu..... | 26 |
| Şekil 2.11: Box-Behnken tasarımı geometrik görünümü | 27 |
| Şekil 2.12: 2 mertebede 3 tasarım değişkeni için CCD | 28 |
| Şekil 3.1: Metilen mavisi açık kimyasal formülü | 30 |
| Şekil 3.2: Malahit yeşilinin açık kimyasal formülü | 30 |
| Şekil 3.3: Astrazon kırmızısının açık kimyasal formülü..... | 31 |
| Şekil 3.4: EOP sistemi şematik gösterimi | 32 |
| Şekil 3.5: Metilen mavisi için yapılan kalibrasyon eğrisi | 32 |
| Şekil 3.6: Malahit yeşili için yapılan kalibrasyon eğrisi | 33 |
| Şekil 3.7: Astrazon kırmızısı için yapılan kalibrasyon eğrisi | 33 |
| Şekil 3.8: Metilen mavisi analiz boyunca olan renk değişimi | 34 |
| Şekil 3.9: Malahit yeşili analiz boyunca olan renk değişimi | 34 |
| Şekil 3.10: Astrazon kırmızısı analiz boyunca olan renk değişimi | 35 |
| Şekil 4.1: Metilen mavisi boyar maddesi giderimi için deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması..... | 43 |
| Şekil 4.2: Metilen mavisi boyar maddesi giderimi için sarf edilen enerjinin deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması | 44 |
| Şekil 4.3: Her bir değişkenin tekil olarak boyar madde giderim verimine olan etkileri (Metilen Mavisi) | 46 |
| Şekil 4.4: Her bir değişkenin tekil olarak enerji tüketimine olan etkileri (Metilen Mavisi)46 | |
| Şekil 4.5: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 47 |
| Şekil 4.6: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi üzerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 48 |
| Şekil 4.7: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 49 |
| Şekil 4.8: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 50 |
| Şekil 4.9: Akım ve pH'ın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği | 51 |
| Şekil 4.10: Akım ve pH'ın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği52 | |
| Şekil 4.11: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği | 53 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.12: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 54 |
| Şekil 4.13: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 55 |
| Şekil 4.14: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 56 |
| Şekil 4.15: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 57 |
| Şekil 4.16: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 58 |
| Şekil 4.17: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 59 |
| Şekil 4.18: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunu M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 60 |
| Şekil 4.19: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 61 |
| Şekil 4.20: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 62 |
| Şekil 4.21: Akım ve pH'ın M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği | 63 |
| Şekil 4.22: Akım ve pH'ın M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 64 |
| Şekil 4.23: Destek elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 65 |
| Şekil 4.24: Destek elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 66 |
| Şekil 4.25: pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 67 |
| Şekil 4.26: pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği..... | 68 |
| Şekil 4.27: pH ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 69 |
| Şekil 4.28: pH ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 70 |
| Şekil 4.29: EOP ile metilen mavisi giderimi için optimum çalışma koşulları | 70 |
| Şekil 4.30: Boyar madde giderimi için deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Malahit Yeşili)..... | 76 |
| Şekil 4.31: Boyar madde giderimi için sarf edilen enerjinin deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Malahit Yeşili) | 77 |
| Şekil 4.32: Her bir değişkenin tekil olarak boyar madde giderim verimine olan etkileri (Malahit Yeşili)..... | 79 |
| Şekil 4.33: Her bir değişkenin tekil olarak enerji tüketimine olan etkileri (Malahit Yeşili)..... | 79 |
| Şekil 4.34: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 80 |
| Şekil 4.35: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 81 |
| Şekil 4.36: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 82 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.37: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 83 |
| Şekil 4.38: Akım ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği | 84 |
| Şekil 4.39: Akım ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 85 |
| Şekil 4.40: Başlangıç boya konsantrasyonu ve Destek elektrolit konsantrasyonu'nun M.Y giderimi üzerindeki etkinisi gösteren kontur grafiği | 86 |
| Şekil 4.41: Başlangıç konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonu'nun M.Y giderimi üzerindeki etkinisi gösteren yüzey yanıt grafiği | 87 |
| Şekil 4.42: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 88 |
| Şekil 4.43: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 89 |
| Şekil 4.44: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 90 |
| Şekil 4.45: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 91 |
| Şekil 4.46: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 92 |
| Şekil 4.47: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 93 |
| Şekil 4.48: Akım ve Destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 94 |
| Şekil 4.49: Akım ve Destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 95 |
| Şekil 4.50: Akım ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği | 96 |
| Şekil 4.51: Akım ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 97 |
| Şekil 4.52: Başlangıç boya konsantrasyonu ve Destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği | 98 |
| Şekil 4.53: Başlangıç boya konsantrasyonu ve Destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği.. | 99 |
| Şekil 4.54: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 100 |
| Şekil 4.55: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 101 |
| Şekil 4.56: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 102 |
| Şekil 4.57: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 103 |
| Şekil 4.58: EOP ile malahit yeşili giderimi için optimum çalışma koşulları | 104 |
| Şekil 4.59: Boyar madde giderimi için deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Astrazon Kırmızısı) | 109 |
| Şekil 4.60: Boyar madde giderimi için sarf edilen enerjinin deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Astrazon Kırmızısı)..... | 110 |
| Şekil 4.61: Her bir değişkenin ayrı ayrı boyar madde giderim verimine olan etkileri (Astrazon Kırmızısı) | 112 |
| Şekil 4.62: Her bir değişkenin ayrı ayrı boyar madde giderilmesindeki enerji tüketimine olan etkileri (Astrazon Kırmızısı)..... | 112 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.63: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 113 |
| Şekil 4.64: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 114 |
| Şekil 4.65: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 115 |
| Şekil 4.66: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 116 |
| Şekil 4.67: Akım ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 117 |
| Şekil 4.68: Akım ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği... | 118 |
| Şekil 4.69: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 119 |
| Şekil 4.70: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 120 |
| Şekil 4.71: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 121 |
| Şekil 4.72: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 122 |
| Şekil 4.73: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği..... | 123 |
| Şekil 4.74: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 124 |
| Şekil 4.75: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 125 |
| Şekil 4.76: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği | 126 |
| Şekil 4.77: Akım ve başlangıç destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 127 |
| Şekil 4.78: Akım ve başlangıç destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği | 128 |
| Şekil 4.79: Akım ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 129 |
| Şekil 4.80: Akım ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 130 |
| Şekil 4.81: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 131 |
| Şekil 4.82: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 132 |
| Şekil 4.83: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 133 |
| Şekil 4.84: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 134 |
| Şekil 4.85: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği..... | 135 |
| Şekil 4.86: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği..... | 136 |
| Şekil 4.87: EOP ile A.K giderimi için optimum çalışma koşulları..... | 137 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|-----|
| Tablo 2.1: Bazı anot malzemelerinin oksijen dönüşüm potansiyelleri..... | 22 |
| Tablo 2.2: Bazı kimyasal oksidant çeşitlerine ait oluşum potansiyelleri | 23 |
| Tablo 3.1: Tasarım faktörlerinin seviyeleri | 29 |
| Tablo 3.2: M.M, M.Y. ve A.K-3RN boyları için deneysel tasarım matrisi..... | 36 |
| Tablo 4.1: Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar (Metilen Mavisi)..... | 38 |
| Tablo 4.2: Metilen mavisi giderimi için model uygunsuzluğu testi | 39 |
| Tablo 4.3: Metilen mavisi giderimindeki enerji tüketimi için model uygunsuzluğu testi.. | 39 |
| Tablo 4.4: Metilen mavisi giderimi için yapılan ANOVA testi sonuçları..... | 40 |
| Tablo 4.5: Metilen mavisi giderimindeki enerji tüketimi için yapılan ANOVA testi sonuçları..... | 40 |
| Tablo 4.6: Boyar madde giderimi için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Metilen Mavisi)..... | 44 |
| Tablo 4.7: Boyar madde gideriminde tüketilen enerji için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Metilen Mavisi)..... | 45 |
| Tablo 4.8: Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar (Malahit Yeşili)..... | 71 |
| Tablo 4.9: Boyar madde giderimi için model uygunsuzluğu testi (Malahit Yeşili) | 72 |
| Tablo 4.10: Boyar madde giderimindeki enerji tüketimi için model uygunsuzluğu testi (Malahit Yeşili)..... | 73 |
| Tablo 4.11: Boyar madde giderimi için yapılan ANOVA testi sonuçları (Malahit Yeşili) | 73 |
| Tablo 4.12: Enerji tüketimi için yapılan ANOVA testi sonuçları | 74 |
| Tablo 4.13: Boyar madde giderimi için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Malahit Yeşili)..... | 77 |
| Tablo 4.14: Boyar madde gideriminde tüketilen enerji için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Malahit Yeşili) | 78 |
| Tablo 4.15: Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar (Astrazon Kırmızı)..... | 105 |
| Tablo 4.16: Boyar madde giderimi için model uygunsuzluğu testi (Astrazon Kırmızı) 106 | |
| Tablo 4.17: Boyar madde gideriminde ki enerji tüketimi için model uygunsuzluğu testi (Astrazon Kırmızı) | 106 |
| Tablo 4.18: Boyar madde giderimi için yapılan ANOVA testi sonuçları (Astrazon Kırmızı)..... | 107 |
| Tablo 4.19: Boyar madde gideriminde ki enerji tüketimi için yapılan ANOVA testi sonuçları (Astrazon Kırmızı) | 107 |
| Tablo 4.20: Boyar madde giderimi için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Astrazon Kırmızı)..... | 110 |
| Tablo 4.21: Boyar madde gideriminde tüketilen enerji için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Astrazon Kırmızı)..... | 111 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|--------------------------|--|
| A | : Amper |
| A.K | : Astrazon Kırmızısı |
| AKM | : Askıda Katı Madde |
| A_s | : Aktif Yüzey Alanı (cm ²) |
| BOİ | : Biyolojik Oksijen İhtiyacı |
| BBD | : Box-Behnken Desing |
| C₀ | : Başlangıçta Atıksudaki Kirletici Konsantrasyonu (mg/L) |
| C_s | : En Son Ölçülen Kirletici Konsantrasyonu (mg/L) |
| dB | : Desibel |
| DE | : Destek Elektrolit |
| DEK | : Destek Elektrolit Konsantrasyonu |
| DET | : Destek Elektrolit Türü |
| ED | : Elektrodializ |
| EF | : Elektrokoflotasyon |
| EFP | : Elektro-Fenton Prosesi |
| EK | : Elektrokoagülasyon |
| E_{Katod} | : Katotta Oluşan Gerilim |
| EO | : Elektrooksidasyon |
| EOP | : Elektrooksidasyon Prosesi |
| g | : Gram |
| I | : Akım Şiddeti (Amper) |
| J | : Akım Yoğunluğu (mA/cm ²) |
| k | : Reaksiyon Hız Sabiti |
| KH | : Karıştırma Hızı |
| kW | : Kilowatt |
| L | : Litre |
| M.Y | : Malahit Yeşili |
| M.M | : Metilen Mavisi |
| mM | : Mili Molar |
| MKT | : Merkezi Kompozit Tasarım (CCD) |
| M | : Molarite (Molar) |
| mA | : Mili Amper |
| M_A | : Molekül Ağırlığı (g/mol) |
| mg | : Miligram |
| MO | : Metal Oksit |
| n | : Anot Yüzeyinde Adsorbe Edilmiş Hidroksil Radikali Sayısı |
| n_e | : Reaksiyon Sırasında Alınan Verilen Elektron |
| nm | : Nanometre |
| OH[•] | : Hidroksil Radikali |
| Q | : Kütlelerin Etkisi |
| R | : Organik Bileşik |
| SKKY | : Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği |
| T | : Sıcaklık |
| t | : Zaman |

| | |
|------------|--|
| TDS | : Toplam Çözünmüş Madde |
| TOK | : Toplam Organik Karbon |
| v | : Reaktördeki Toplam Çözelti Hacmi (m ³) |
| V | : Uygulanan Potansiyel Fark (Volt) |
| YYY | : Yanıt Yüzey Yöntemi |
| W | : Enerji Tüketimi (kW-saat/m ³) |
| η | : Arıtma Verimi |
| μS | : Mikro Siemens |

ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans sürecinde her zaman yanımda olan bilgi ve desteğini hiç bir şekilde esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Baybars Ali FİL' e teşekkür ederim.

Bu süreçte akademik konularda ve tez yazım sürecinde desteklerini sürekli hissettiğim Sayın Prof. Dr. Burhanettin FARİZOĞLUNA teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatımda beni bir adım ileriye taşımak için manevi desteğini fazlasıyla gösteren, sosyal hayatımda ve mesleki hayatımda paylaşımlarıyla beni motive eden meslektaşım Sayın Çevre Yüksek Mühendisi Emre Can DEMİR' e ve süreç boyunca inancımı yitirdiğim zamanlarda gerek manevi gerekse çalışmalarımıdaki maddi ve ekipman desteğini eksik etmeyen meslektaşım Sayın Çevre Mühendisi İbrahim İLHANLI' ya ayrıca teşekkürlerimi sunmak isterim.

İş ve Lisans üstü öğrenim hayatımda yaptığım çalışmaları yakından takip edip özen gösteren, zaman, ekipman, kırtasiye, çalışma alanı ve laboratuvar desteği sağlayan Manisa Büyükşehir Belediyesi MASKİ Genel Müdür Yardımcısı Sayın Gökhan ÇEVİK' e, Manisa Su ve Kanalizasyon İdaresi Arıtma Dairesi Başkanlığı bünyesinde çalışan meslektaşlarıma ve çalışmamda mekaniksel ve elektriksel konularda yardımcı olan Gölarmara Atıksu Arıtma Tesisi çalışanlarına ayrı ayrı teşekkür ederim.

Son olarak teşekkürden fazlasını hak eden, benim için her türlü fedakârlığı yapan ve yapmaya devam eden annem Zehra ÇAKIR' a, gücünü sürekli arkamda hissettiğim babam Mehmet ÇAKIR' a ve hayatımdaki her konuda destekçim olan nişanlım İzel TÜRK TEN' e teşekkür ederim.

Balıkesir, 2023

Semih ÇAKIR

1. GİRİŞ

Dünya üzerinde canlıların yaşamsal faaliyetlerini devam ettirmeleri için gerekli olan en önemli faktörlerden birisi sudur. Bu sebeple dünyanın varoluşundan bu yana canlılar yaşamlarını devam ettirmek için su kenarlarını veya suya yakın yerleri tercih etmişlerdir. Zamanla artan dünya nüfusu sonucunda su için savaşlar çıkmış antlaşmalar yapılmıştır. Gelişim çağında olan dünya ve nüfus artışı var olan suyun sadece yaşamsal faaliyetler için kullanılması dışında; teknolojinin gelişmesinde, üretimde, yıkamada birçok endüstride de kullanılmaya başlanmış, endüstrinin artmasıyla birlikte su ve çevre kirliliğini meydana getirmiştir.

Endüstrinin gelişmesi, sanayileşme ekonomik açıdan ülkelerin kalkınmasında en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir. Sanayileşme ve endüstrinin artmasıyla birlikte, ortaya sanayi atıklarının çıkması ve atıkların uygunsuz şekilde bertaraf edilmesi, çevresel zararların temeli olmuştur. Çevre kirliliğinin halk sağlığı için dünya çapında bir tehdit olduğunun kabul edilmesi hem ekonomik hem de ekolojik nedenlerle çevresel restorasyon için yeni girişimlere yol açmıştır.

İnsanlık ilk günlerinden bu güne kadar boyar maddeleri gerek tekstil boyama gerek tıbbi alanda gerekse gıda endüstrisinde tercih etmeye başlamıştır. Böylece ihtiyaçtan kaynaklı pek çok kompleks ürün kullanıma sunulmuştur. Bunun sonucu olarak alıcı ortama fazla miktarda renk kirliliğine sebep olan yüksek hacimlerde atıksular deşarj edilmeye başlanmıştır. Ayrıca, kullanılan bu boyar maddelerin çok az bir kısmı biyolojik olarak parçalanabilir formda bulunur. Arıtılmadan ortama verilen, renk içeren bu atıksular doğal ortamın dengesini bozmuştur. Su ortamlarındaki renk kirliliği, hem toksik olarak ortamın biyolojik dengesini bozmuş hem de hoş olmayan görsel olumsuzluklara sebep olmuştur.

Özellikle renkli atıkların çevreye salınması, sadece renklerinden dolayı değil, aynı zamanda parçalanma ürünleri nedeniyle de istenmemektedir. Alıcı sulara verilen renkli atıklar su ortamındaki gün ışığının geçirgenliğini azaltır ve foto sentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Çevreye zarar veren bu maddelerin daha iyi parçalanıp giderilebilmesi için tekstil endüstrisinden kaynaklı atıksular atıksu karakterizasyonu ve kirlitici değerleri gözetilerek uygun arıtma prosesi veya prosesleri tasarlanmalıdır. Bu proseslerden biride elektrokimyasal metottur. Kolay uygulanan ve işletilebilen, kirlilik sorununa çözüm

olabilecek yeni çalışama alanları oluşturur. Temel reaktifin elektron olması ile var olan atıkların zararlarının minimuma indirgenmesi veya tamamen ortadan kaldırılmasına yardımcı olur.

Endüstrinin gelişmesi ülkelerin ekonomileri ve insanlık açısından çok önemli olsa da birçok sağlık problemini de beraberinde getirmiştir. Doğaya zararlı olan boyar maddeler insanların ihtiyaçlarını karşılamak için hemen hemen tüm endüstriyel faaliyetlerde bazen de kontrolsüz olarak kullanılmaya başlanmıştır. Başlıca tekstil ürünlerinde görsel çeşitliliği arttırmak amacıyla kıyafetlerin renklendirilmesinde kullanılmıştır. Ayrıca, gıda endüstrisinde renklendirici olarak da kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra boyar maddeler tıp alanında da gerek mikroorganizmaların tespit edilmesi gerekse bazı zararlı mikroorganizmaların yok edilmesi amacıyla da kullanılmaktadır. İnsanlarda ki çoğu hastalığın ve sucul ortamdaki canlıların mantarlardan parazitlerden ve patolojik etki yapan mikroorganizmalardan korunması için boyar maddeler kullanılmaktadır. Yukarıda sayılan birçok kullanım alanı olan boyar maddeler yeteri derecede arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edildiğinde kalıcı hasarlar meydana getirerek doğal dengenin bozulmasına sebep olmaktadır.

Elektrooksidasyon biyolojik olarak arıtılması zor organik içerikli atıksuların tamamen veya biyolojik olarak arıtılabilecek düzeyde daha az kompleks organik maddelere dönüştürebilen etkili bir prosestir. Bu proseste organik maddeler ya elektrot yüzeyine adsorbe edilerek doğrudan, ya da ara ajanlar (HOCl , OCl^- , O_3 , H_2O_2 vb.) yardımıyla son ürünlere oksitlenir. Son ürünlerde CO_2 ve H_2O oluşur. Bu oluşumların yanı sıra ara basamakta oluşan ürünler veya radikaller meydana gelebilir. Elektrooksidasyon ara basamak ürünleriyle devam edebilir ya da kararlı son ürünlerle son bulabilir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Boyaların (renk) Çevre Mühendisliği Açısından Önemi ve Çevreye Etkileri

Renkli atık suyun en büyük üreticisinin tekstil endüstrisi olduğu tahmin edilmektedir. Tekstil elyaflarını boyamak için kullanılan boyanın yaklaşık %20'si sabitlenmez ve atık suya atılır, bu da yüksek düzeyde kirliliğe yol açar. Bununla birlikte, çevresel zarar yalnızca boşaltılan boya miktarına bağlı değildir; ama aynı zamanda boyaların diğer maddelerle karışımına da bağlıdır, hepsi endüstri atıklarını oluşturan toksik özelliklere sahiptir [1].

Bazen çıplak gözle görülebilen (<1 ppm) boya içeren renkli atık sular, yüzey veya yeraltı su kütlelerine deşarj edilir, sudaki çözülmüş oksijen konsantrasyonunda azalmaya neden olur, fizikokimyasal değerleri artırır ve kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), toplam çözülmüş katılar (TDS), toplam nitrojen (TN), toplam fosfor (TFP) ve biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşiklerin konsantrasyonunun artmasına sebep olur. Öte yandan, atık su çok değişken bir pH'a ve krom (Cr), arsenik (Ar) ve çinko (Zn) gibi ağır metallere sahiptir [2, 3].

Genel olarak, sentetik boyalar kimyasal özellikleri ve yapıları nedeniyle biyolojik olarak parçalanamazlar ve çevre üzerinde olumsuz bir etki oluştururlar; sentetik boyaların çoğu inatçı, kanserojen ve ekosistemler için toksiktir. Öte yandan, boyaların olumsuz etkisi, yüksek trofik seviyelerde yüksek kontaminasyon oranları üreterek biyo-büyütülebilir. Bununla birlikte, her bir boyanın toksisitesi, neden oldukları hasar yapıya ve maruz kalma konsantrasyonuna bağlı olduğundan ayrı ayrı değerlendirilmelidir; bu, boyaların çevrede uzun süre (~50 yıl veya daha fazla) kalabileceği anlamına gelir. Boyaların kalıcılığı, kimyasal reaktiviteleri ile yakından ilişkilidir, bu nedenle doymamış bileşikler, doymuş olanlardan daha az kalıcıdır. Aromatik bileşiklerin kalıcılığı, kimyasal ve halojen ikamelerinin sayısı arttıkça artar; aynısı boyaların kalıcılığı için de olur, bu da boyarmaddelerin ayrı ayrı ve kombinasyon halinde bozunmasının değerlendirilmesinin önemini gösterir [4].

2.1.1 Renkli Atıksuların Arıtılması

Sanayideki büyüme ve üretim süreçlerindeki değişiklikler, çevreye atık su deşarjlarının hacminde ve karmaşıklığında bir artışa neden olmuştur. Atık su deşarjlarında bulunan

çeşitli kimyasal maddelerin yüzey sularına salınımını ortadan kaldırmaya çalışmak için birçok geleneksel ve yeni arıtma prosesi değiştirilmekte ve geliştirilmektedir. Biyolojik yöntemler geniş bir atıksu kitlesine uygulanmaktadır. Fakat bazı durumlarda bu işlemler yeterli ve kullanışlı değildir ve biyolojik olarak dirençli maddeler içeren atık suların arıtılmasında kullanılamaz. Granüler aktif karbonlar üzerine adsorpsiyon gibi fiziksel arıtma prosesleri, kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasında etkilidir. Bu işlemlerin ana dezavantajı, re jenerasyon işleminin maliyeti ve zorluğudur. Fiziksel-kimyasal arıtma prosesleri, atık sudaki birincil kirleticileri çöktürmek veya bunlarla reaksiyona girmek için ikincil kimyasalların eklenmesini içerir. Bir atığın temizlenmesi için yüksek kimyasal dozların kullanılması genellikle kabul edilemez bir deşarjla sonuçlanır. Yerel Yönetimler tarafından kabul edilebilir hale getirmek ve deşarj standartlarını sağlayabilmek için çoğu zaman birleşik arıtma süreçlerine ihtiyaç duyulur. Bu tür birleştirilmiş işlemler, kirliliğin ortadan kaldırılmasında etkili olabilir, ancak bunları pratik hale getirmek için genellikle uzun temas süreleri ve daha geniş alanlar gerektirir. Organik kirleticiler içeren atık suların arıtılması için elektrokimyasal proseslerin kullanımına olan ilgi artmaya devam etmektedir. Atık suların arıtımında elektrokimyasal proseslerin uygulanması, organik kirleticinin giderilmesine, KOİ ve BOİ'de ciddi arıtmaya olanak sunar [5].

2.2 Boyar Maddeler ve Özellikleri

Boyamak istenen materyallere uygulandığında materyal ile kimyasal bağ kurup istenilen rengi almasını sağlayan maddelere 'boyar madde' denir. Hayvansal veya bitkisel olarak natürel şekilde elde edilen boyalar, insanlar tarafından yapay olarak ta oluşturulabilir. Kompleks kimyasal özelliklerinden dolayı doğada uzun süre bozunmadan durabilirler. Etkileşime girdikleri doğal sulak alanlarda, güneş ışığının geçişini engelledikleri için canlı yaşamını olumsuz şekilde etkileyip zarar verir. Sudaki ekolojik dengeye olumsuz etki ederler. Boyar maddeler; çözünürlükleri, boyama özellikleri, kimyasal yapıları, kullanım yerleri gibi çeşitli karakteristik özellikleri göz önüne alınarak farklı şekillerde sınıflandırılabilirler [6].

2.2.1 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Genellikle tekstil endüstrisindeki uygulamalarda boyar maddelerin kimyasal yapılarına değil materyali hangi yöntemle boyadığına bakılır. Boyama işlemlerinde birçok farklı yöntem kullanılmaktadır [6].

2.2.1.1 Dispersiyon Boyar Maddeler

Dispers boyaların çoğu azo yapılarına dayalıdır; ancak mor ve mavi renkler genellikle boyar madde ve pigment sınıfının ana maddesi olan antrakinon türevlerinden elde edilir [7]. Bu boyalar çoğu zaman suda çözünmez veya özel işlemler uygulanarak idareli bir şekilde çözünür, iyonik değildir ve sulu bir dispersiyondan, suya karşı tutumlu ve suyu kolay kabul etmeyen hidrofobik liflere uygulanır [8]. Ağırlıklı olarak polyester üzerinde kullanılırlar fakat naylon, selüloz asetat ve akrilik elyaflara da uygulamada kullanılmıştır [9, 10]. Bu boyalar, inatçı yapıları ve biyolojik olarak parçalanmama davranışları nedeniyle kalıcı boya sınıfı arasındadır [11].

2.2.1.2 Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler, ilk olarak 1884'te Kango Kırmızısıyla keşfedilmiştir [12]. Selüloz lifleri ile güçlü bir bağ oluşturma özelliğine sahip oldukları için doğrudan uygulanabilen etkili boyalar olarak meydana gelmiştir [13, 14]. Esas olarak kağıt ürünleri renklendirmek için kullanılırlar, bu boyalar yıkama işlemi yapılırken katı fazda bulunabilirler [15]. Doğrudan boyaların renkten sorumlu molekül parçası yani kromofor grubu azo, stiben, oksazin ve ftalosiyanın ile bazı tiyazol ve bakır kompleks azo boyaları içerir [16]. Anyonik azo boyalar, direkt boyaların büyük bir bölümünü oluşturur. Kimyasal yapılarına bakıldığında Monoazo, Disazo, Trisazo, Tetrakisazo ve Trifenodioksazin gibi bir azo kromofor gruplandırması yapılabilir [15].

2.2.1.3 Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyalar, yüksek ıslaklık özellikleri, parlaklıkları ve ton aralıklarına sahip olmalarıyla çok popüler hale gelmiştir [17]. Reaktif boyalar, reaktif gruplarının liflere bağlanma kabiliyetleri, kararlı olmaları ve işleme koşullarının uygunluğu gibi nedenlerle yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [10, 18]. Bu boyalar en geniş ikinci boya sınıfıdır [19,

20]. Reaktif boyalar, tekstil elyaflarındaki proteinlerin amin veya sülfhidril grupları ile kovalent bir bağ oluşturma yeteneğine sahiptir [15]. Bu boyalar, selülozik elyafların yanı sıra küçük oranda ipek ve yünün boyanmasında kullanılır [15]. Bu boyalar, Güneş ışığı gibi ultraviyole ışıklara maruz kaldığında daha az deforme olduklarından ve yıkamaya karşı gösterdikleri dirençten, daha iyi boyama işleme koşullarına sahip olmalarından ve parlak renkler içerdiklerinden dolayı geniş bir renk yelpazesi sunar [15].

2.2.1.4 Vat Boyar Maddeler

Vat boyası daha iyi renk dayanıklılığına sahip, karakteristik olarak sağlam ışığa ve yıkamaya dayanıklı olması özellikleriyle bilinirler. Bu boyaların bazıları sıcak suda bazıları ise az miktarda Na_2CO_3 eklenmesi ile çözünürler. Bu boyalar selülozik liflere uygulanmak üzere tasarlanmıştır [21, 22]. Vat boyaları içerisinde en çok tutulan boya türü, indigo bitkisi indigofera'nın çeşitli türlerinde indican olarak bulunan Indigo veya indigotin'dir [15].

2.2.1.5 Bazik Boyar Maddeler

Bu boyaların bir amonyum grubu üzerinde bulunan pozitif yüke veya birçok triarilmetan, ksanten ve akridin boyalarında bulunan boya katyonu üzerindeki delokalize yüke sahip olabileceği bilinmektedir [23]. Bu boya sınıflarının kaynama sırasında zayıf migrasyon yani ambalajdan gıda ürünlerine geçiş özelliği olmasından dolayı boyanın geçişini önleyen geciktiriciler ve engelleyiciler ile uygulanması gerektiği söylenmiştir. Bu boyaların genellikle akrilik, kâğıt ve naylon yüzeylere uygulandığı, ancak bazı modifiye edilmiş polyesterlerde de kullanılabileceği söylenmiştir. Bazik boyalar, çoğunlukla formülün ayrılmaz bir parçasını oluşturan bir kuaterner amin grubu içerir, ancak bu sistematik değildir. Bazen pozitif yüklü bir oksijen veya kükürt atomu nitrojenin yerini alır. Bazik boyalar suda çözünür ve solüsyonda renkli katyonlar üretir; bu katyonlar negatif yüklü substratlara elektrostatik olarak çekilir [24].

2.2.1.6 Asidik Boyar Maddeler

Asidik boyar maddeler adından da anlaşılacağı gibi, düşük pH değerine sahip boyalardır (SO_3H ve COOH) [25]. Bu boya ailesinin temsili unsuru olarak kırmızı kongodan söz

edilebilir [26, 27]. Bu boyalar, özellikle sülfonik asit boyalar için, parlak renkleri ve yüksek çözünürlükleri nedeniyle tekstil, ilaç, matbaa, deri, boya, kağıt ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [28]. Asit boyaların kullanımlarının toplam boya tüketiminin yaklaşık %30'unu ve %40'ını oluşturduğunu ve yaygın olarak naylon, pamuk, yün, üzerine uygulandığını onaylamıştır. Genellikle asidik pH'ta uygulanırlar [29].

2.2.1.7 Metal Kompleks Boyar Maddeler

Metal-kompleks boyalar, uygulamalar açısından çok yönlüdür. Birkaç sentetik elyaf dışında hemen hemen tüm alt tabakalar bu boya sınıfıyla boyanabilir ve basılabilir. Metale, boya ligandına ve karışık kompleks boyalardaki boya ligandlarının kombinasyonuna bağlı olarak yeşilimsi sarıdan koyu siyaha kadar sayısız ton üretilebilir. Ticari açıdan en önemli metaller krom, kobalt, bakır, demir ve nikel dir. Nikel kompleksleri, öncelikle organik pigmentler olarak ticari önem kazanmıştır. Tekstil lifleri için sadece krom, kobalt ve bakır kompleks boyaları istenen teknik etkileri sağlar. Elde edilen krom ve kobalt kompleks boyaları genel olarak donuktur, ancak yüksek standartta bir sabitlik, özellikle ışık haslığı sergiler. Donukluk nedeniyle, bu metal kompleksleri esas olarak büyük miktarda boya uygulanması gereken derin renkler üretmek için kullanılır. Selülozik liflere çok az afiniteye sahip olduklarından, kullanımları yün, naylon ve deri gibi nitrojen içeren alt tabakalarla sınırlıdır. Bununla birlikte, reaktif boyaların ortaya çıkmasıyla birlikte, bir fiber-reaktif grup içeren krom ve kobalt kompleks boyaları da selüloz boyamada uygulama alanı bulmaktadır. Buna karşılık bakır kompleks boyalar, asit muamelesine karşı yetersiz stabiliteyi nedeniyle yün ve naylon boyalar kadar az uygulanır veya hiç uygulanmaz. Ancak daha yumuşak boya banyosu koşullarına sahip olan deri, krom, kobalt ve demir komplekslerinin yanı sıra bakır kompleksleri ile de boyanabilmektedir [30].

2.2.2 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler ihtiva ettikleri kimyasal yapılarına göre de gruplandırılabilirler. Kimyasal özellikler olarak incelendiğinde molekülün kök yapısı, molekülün renk verici ve kromojen nitelikteki grupları esas alınır. Bu boyar maddeler birkaç şekilde incelenebilir [6].

2.2.2.1 Azo Boyar Maddeler

Azo boyar maddeler en çok tercih edilen ve uygulamada kullanılan boyar madde türlerindedir. Tekstil endüstrisindeki boyamanın temel bileşenlerinden birini oluştururlar [31]. Tekstil endüstrisindeki üretim %60 ila %70 ini oluşturdukları tespit edilmiştir bu sebeple en büyük tekstil boyası ailesini oluşturmaktadır [32, 33]. Heterosiklik halkalar içeren azo boyalar parlak gösterişli boyalardır [34]. Azo boyaların ana dezavantajı mavi-mor renk aralığında soğuk tonlar vermesidir [35]. Azo boyalarının %60 ila %70'i toksik, kanserojendir. Kimyasal yapılarından dolayı biyolojik bozunmalara karşı dirençlidirler [15]. Azo boyalarının biyolojik olarak daha küçük moleküllere ayrışması, tehlikeli ve kanserojen etki yaratabilen amin yan ürünleri üretebilir [36]. Ayrıca heterosiklik bir sisteme dayalı azo boyalar, renk güçleri, ışığa deformasyona karşı kuvvetli olmaları, daha parlak tonları gibi sebeplerle boya endüstrisinin önemli bir halkası haline gelmiştir [37]. Sentetik azo boyalar gıda renklendirmesinde de çok fazla kullanılmaktadır. Bu boyalar birçok alanda yer bulabilirler; doğrusal olmayan optikler, boyaya duyarlı güneş pilleri, optik veri depolama, metalokromik indikatörler ve mürekkep püskürtmeli yazıcılarda da kullanılmaktadırlar [38, 39].

2.2.2.2 Kükürt Boyar Maddeler

İlk kükürt boyası 1873 yılında Croissant ve Bretonnière tarafından hazırlanmıştır [40]. 1966'da, kükürt boyaları toplam ABD boya üretiminin %9.1'ini ve selülozik elyaflarda kullanılmak üzere yapılan boyaların %15.8'ini temsil ediyordu ve dünya üretiminin yılda 110.000 120.000 ton olduğu tahmin ediliyordu. Kükürt boyaları bir tür vat boyasıdır. Kükürt boyalarının, organik bileşiklerin kükürtlenmesiyle elde edilen yüksek moleküler ağırlıklı boyalar olduğunu göstermişlerdir. Selülozu boyamak için yaygın olarak kullanılan bu boyalar, sodyum sülfid kullanılarak indirgenir ve sodyum türevli lökoya dönüştürülürler. Bunlar, vat boyar maddelerinde olduğu gibi, löko bileşiğinden elde edilen elyafa uygulanır. Bu boyaların klorlu suya karşı dirençli olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen boyar maddeler şık ve parlak bir görünüme sahiptir. Esas olarak selülozik liflerin boyanmasında kullanılırlar. Benzen, naftalin, difenil, difenilamin, azobenzen vb. gibi aromatik bileşikler nitro, nitrozo, amino, süstitüe amino veya hidroksi genellikle kükürt boyasının sentezi için başlangıç malzemeleridir [15].

2.2.2.3 İndigo Boyar Maddeler

Antrakinon, benzodifuranon ve polisiklik aromatik karbonil boyalar gibi indigoid boyalar da karbonil grupları içerir. Aynı zamanda vat boyalarıdır. İndigo boyalar, bilinen en eski boya sınıflarından birini temsil eder. En bilinen indigo boya türü ise Romalılar tarafından ünlü hale getirilen Tyrian Purple boyasıdır. Birçok indigoid boya sentezlenmiş olmasına rağmen, günümüzde sadece indigonun kendisi önem taşımaktadır. İndigo, neredeyse yalnızca kot pantolon ve ceketlerin boyanmasında kullanılır. Mavi rengi ve giderek soluklaşarak mavinin farklı tonlarına geçiş yapması günümüzde insanlar tarafından çokça ilgi görmektedir. İndigonun boyar maddeleri özel yapan özelliklerden biriside, bu kadar küçük bir molekülün mavi olmasıdır. Normalde, mavi boyaları üretmek için ftalosiyaninler gibi kapsamlı konjugasyonlar veya azo ve antrakinon mavileri gibi birkaç güçlü donör ve alıcı grup gereklidir [41].

2.2.2.4 Polimetin Boyar Maddeler

Siyanin boyaları en iyi bilinen polimetin boyalarıdır. Bununla birlikte, siyanin boyalarının türevleri, akrilik elyaflar için önemli boyama sağlar [41].

Azakarbosiyaniyolar; Heterosiklik çekirdekler arasında üç karbon atomu içeren bir siyanine karbosiyanın denir. Bu karbon atomlarının bir, iki ve üç nitrojen atomu ile değiştirilmesi sırasıyla azakarbosiyanınler, diazakarbosiyanınler ve triazakarbosiyanınler üretir. Bu üç sınıfın boyaları, poliakrilonitril için önemli sarı boyalardır [41].

Hemiciyanyolar; Yarı siyanin boyalar olarak temsil edilebilir. Konjuge zincire bir benzen halkası yerleştirilmiş siyaninler olarak kabul edilebilirler. Hemisiyaninler, akrilik elyaflar için bazı parlak floresan kırmızı boyalar sağlar.

Diazahemisiyaninler; Diazahemisiyanin boyaları tartışmasız en önemli polimetin boya sınıfıdır; genel yapıya sahiptirler. Heterosiklik halka normalde bir, iki veya üç nitrojen atomundan veya kükürt ve nitrojen atomlarından oluşmaktadır tekstilde önemli bir mavi renk sağlar [41].

2.2.2.5 Arilmetin Boyar Maddeler

Metandan üretilmektedirler, bazı hidrojen atomlarının aril halkaları ile değiştirilmesi sonucu oluşmuşlardır. Bu boya sınıfı parlak ve güçlüdür ancak hızlı değildir. Bu nedenle

parlaklığın ve maliyetin kalıcılıktan daha önemli olduğu yerlerde kullanılır. Bu kategori altındaki tipik boyalar arasında Auramine O, Malachite Green vb boyalar bulunmaktadır [42].

2.2.2.6 Antrakinon Boyar Maddeler

Önemli bir boya sınıfıdır. Bu boyalar esas olarak renksiz olan 9, 10 antrakinon bileşiğine dayanmaktadır. Yaygın örnekler arasında karmin, alizarin, kinizarin vb. bulunur. Bu boyayı kullanmanın en büyük avantajlarından biri, mükemmel tutturma kabiliyeti ve parlaklığıdır. Her ne kadar uygun maliyetli olmasalar da, yine de kırmızı ve mavi gölgeli alanlarda kullanılmaktadırlar [42].

2.2.2.7 Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler

Nitrozo boyalar; Fenollerin nitroz asitle reaksiyona girmesiyle oluşan NO (nitrozo) grubunun orto veya para pozisyonunda fenol (OH) grubuna bağlanmasıyla oluşurlar. Metal içermeyen öncü, nitrozo-hidroksi ve kinonoksim arasında tautomerize (birbirine dönüşebilen bileşiklerin dengede bulunması durumu) olur. Bu grubun önemli bir örneği, Demir ile kompleks haline getirilmiş sülfonatlanmış nitrozo ve naftoldür. Bu boyar maddeler daha çok kağıt boyamada kullanılır [42].

Nitratlı ve nitrozatlı boyalar, sayısı çok sınırlı ve nispeten eski boya sınıfıdır. Bir elektron verici gruba (hidroksil veya amino grupları) göre orto konumunda bir nitro grubunun (-NO₂) mevcudiyeti ile karakterize edilen moleküler yapılarının basitliğine bağlı çok makul fiyatları nedeniyle hala kullanımdadırlar [43].

2.2.3 Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeleri çözünürlüklerine göre sınıflandırma yapabilmemiz için, boyar maddeyi oluşturan içeriğe yani yapısına bakılır özellikle tuz meydana getiren bir grup olup olmadığı incelenir. Boyar maddenin yapısında yani boyar maddeyi oluşturan moleküller içerisinde çözünürlüğü sağlayacak bir tuz grubu yok ise bu grup birleşim sürecinde boyar madde yapısına daha sonradan dahil olabilir. Bu şekilde boyar maddenin çözünme yeteneği meydana gelmiş olur. Bu sınıflandırmayı yaptığımızda daha detaylı olarak boyaları suda çözünebilen ve çözünmeyenler olarak 2 grupta inceleyebiliriz [6].

2.2.3.1 Suda Çözünen Boyar Maddeler

Asit veya anyonik boyalar; Yün, poliamid, ipek ve mod akrilik gibi bir amino grubu (NH₂) içeren ve bu liflerin NH₄ katyonları üzerine asit ortamında fikse edilmesi gereken liflerin boyanmasında kullanılan anyonik boyalar olarak da adlandırılırlar. Suda çözünmelerini sağlayan bir kromofor grubu ve bir veya daha fazla sülfonat grubundan oluşurlar [44].

Bazik veya katyonik boyalar; Organik bazların tuzları ile anyonik bölgeleri taşıyan lifleri doğrudan boyayabilen metal tuzlarının birleşmesi işleminden sonra oluşan boyar maddelerdir. Diarilmetan, triarilmetan, antrakinin ve/veya azo yapılarından oluşurlar [45, 46].

Metalli boyalar; Aşındırma işleminden kaçınmak, boyacının işini kolaylaştırmak için, metali daha sonradan elyafın yapısına işlemek yerine önceden metalli kompleks oluşturarak boyanın kendisine dahil etme işlemi ile oluşturulmuş boyalardır. Bu nedenle, metalli boyalar, kimyasal yapılarına bir metal atomu (Cr, Cu, Ni ve Co) dahil edilmiş asit boyalardan türetilen moleküllerdir [47].

Reaktif boyalar; esas olarak azo, antrakinin ve ftalosiyanın ailelerinden türetilen kromofor grupları içerir [48]. Adları, liflerle güçlü bir kovalent bağın oluşumunu sağlayan, triazin veya vinilsülfon tipi reaktif bir kimyasal fonksiyonun varlığına bağlıdır [43].

Doğrudan veya esaslı boyalar; Elyaf yükleri tarafından elektrostatik olarak çekilen pozitif veya negatif yükler oluşturabilen büyük moleküllerdir. Moleküllerinin düz yapısına bağlı olarak mordan uygulaması olmaksızın selülozik liflere olan afiniteleri ile ayırt edilirler. Selülozik elyafların boyanmasında kullanılırlar [43].

2.2.3.2 Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Vat boyalar; Lifler üzerine sabitlendiklerinde suda çözünmeyen boyalardır, ancak suda çözünen löko-türevlerinde çok alkali ortamda indirgenerek çözünür ve sağlam hale gelirler [49, 50]. Daha sonra havada oksidasyonla veya bir oksitleyici ajanın yardımıyla yeniden çözünürler [51].

Kükürt boyaları; Bu boyalar kullanım şekli itibarıyla vat boyalara oldukça benzerler ancak kükürt içeren molekülleri temsil ederler ve yüksek molekül ağırlıklı farklı kimyasal

yapılara sahiptirler. Suda çözünmezler, ancak sodyum sülfür ile alkali bir ortamda indirgendikten sonra çözünür bir türev olarak uygulanırlar [52].

Dispers veya dispersiyon boyalar; Suda çok çözünmeyen ve boya banyosunda dağılmış ince bir toz halinde uygulanan plastoçözünürler olarak da adlandırılırlar [53, 54]. Yüksek sıcaklıkta boyama sırasında sentetik lifler içinde difüze olmak ve daha sonra sabitlemek için kararlıdırlar. Dispers boyalar, her zaman çözeltiye eklenen bir dispersiyon ajanının varlığında, özellikle polyester ve poliamid olmak üzere, üretilen birçok elyafın boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [48].

Pigment boyalar; Pigmentler suda, solventte (bazik ve asidik) çözünmeyen ve tekstil lifi ile bir bağlayıcı vasıtasıyla reaksiyona girebilecek herhangi bir grup içermeyen renkli bileşiklerdir. Baskı işlemlerinde yaygın olarak kullanılırlar [55, 56]. Organik pigmentler büyük ölçüde benzoik türevlerdir ve inorganik pigmentler (mineraller) titanyum, çinko, baryum, kurşun, demir, molibden, antimon, zirkonyum, kalsiyum, alüminyum, magnezyum, kadmiyum ve krom gibi metallerin türevleridir [2].

2.3 Elektrokimyasal Arıtma Sistemlerinin Genel Özellikleri

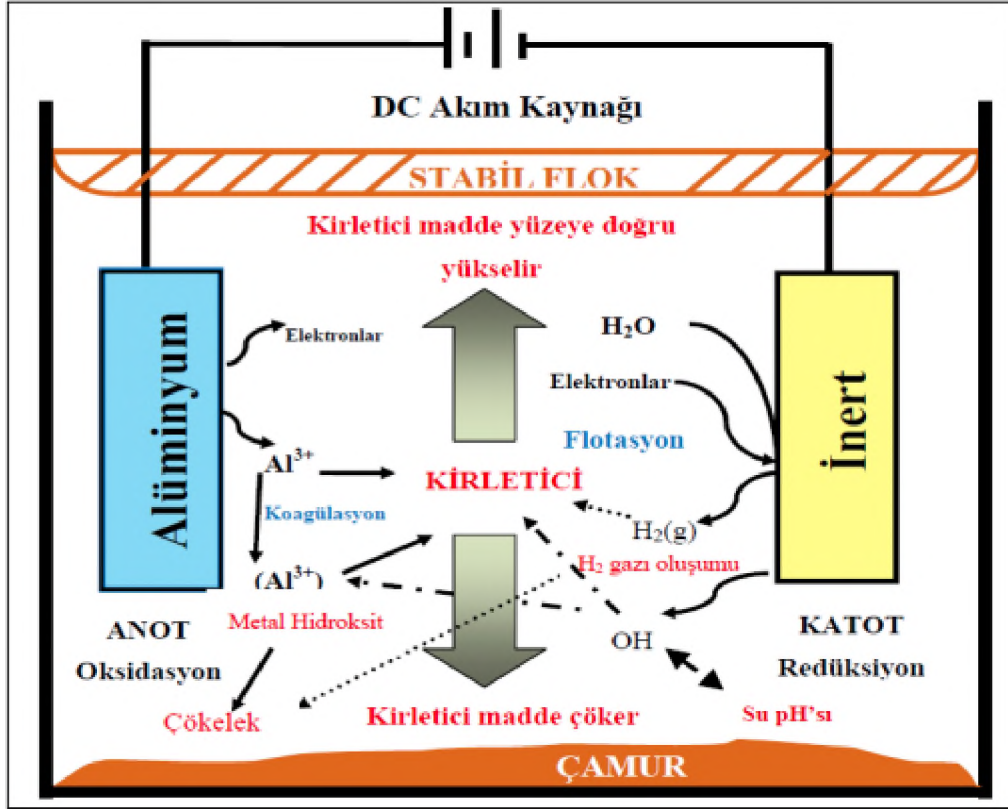
Atık su arıtma teknolojisi, ağır kirleticilerin deşarjını ve bertarafını düzenleyen yönetmeliklerdeki köklü değişiklikler nedeniyle derin bir dönüşüm geçirmiştir. Yıllardır sektöre iyi hizmet etmiş yerleşik tasarım prosedürleri ve kriterleri artık sürekli artan talebi karşılamamaya başlamıştır. Toksikite azaltma gereklilikleri, bu zehirli kirleticilerin güvenli ve uygun maliyetli bir şekilde arıtılması için yeni teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Bu teknolojilerden en önemlisi elektrokimyasal proseslerdir. Elektrokimyasal teknolojiler, ağır metal katyonları içeren atık suların arıtılması için biliniyor olup kullanılsa da, bu süreçlerin uygulanmasında ortaya çıkan inatçı organik kirleticilerin oksidasyonu için geliştirilecek yeni teknolojilerinde önünü açarak bir başlangıç oluşturmuştur [57].

Elektrokimya hızlı ve az iş gücü gerektiren donanımlara sahip bir bilim dalıdır. Genel olarak bakıldığında elektrokimya, elektrik enerjisi ortaya çıkaran veya elektrik enerjisi sonucu ortaya çıkan yükseltgenme, indirgenme reaksiyonlarının tamamını kapsayan biri bilim dalıdır. Farklı bir açıdan bakıldığında kimyasal reaksiyonlarla, elektrik akımı arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır. Elektrokimyasal bir olay şüphesiz redoks tepkimesidir ve elektrik enerjisini ortaya çıkarır veya elektriği kullanarak reaksiyon gerçekleşmesine yardımcı olur [58].

Elektrik akımı yardımıyla oluşan reaksiyonların gerçekleştiği veya bir elektrik akımı oluşmasını sağlayan düzeneklere ve cihazlara elektrokimyasal pil adı verilmektedir. Düzeneklerdeki iyon akımının iletiildiği çözeltilere elektrolit, bu çözeltili içerisinde bulunan ve elektron alışverişinin sağlandığı grafit veya metal plakalara elektrot ismi verilmektedir. Bütün bu düzeneklerde yani elektrokimyasal pillerde; indirgenme yarım reaksiyonun gerçekleştiği elektrota katot, yükseltgenme yarım reaksiyonun gerçekleştiği elektrota da anot ismi verilir. Şayet kimyasal olarak aktif olmayan maddeden oluşturulan elektrotlar kullanılmamışsa anot metali çözünür ve birikimin tamamı katot metali üzerinde oluşur. İstemli olarak gerçekleşen redoks tepkimelerinde, tepkime belirlendiği üzere ürün verecek şekilde gerçekleşir. Eğer istemli gerçekleşen tepkimelerin elektrokimyasal bölme olarak adlandırdığımız uygun sistemlerde ilerlemeleri sağlanırsa, kendilerinde bulunan kimyasal enerjinin belirli bir kısmı elektrik enerjisine dönüşür. İstemsiz olarak gerçekleşen tepkimelerin elektrokimyasal bölmede ilerlemesi, ancak tepkimeye harici bir kaynaktan elektrik enerjisi verilerek gerçekleşebilir. İstemsiz redoks tepkimelerinin harici bir yerden elektrik enerjisi verilerek devam ettirilmesi olayına ‘elektroliz’ denir [58].

2.3.1 Elektrokoagülasyon Prosesi (EC)

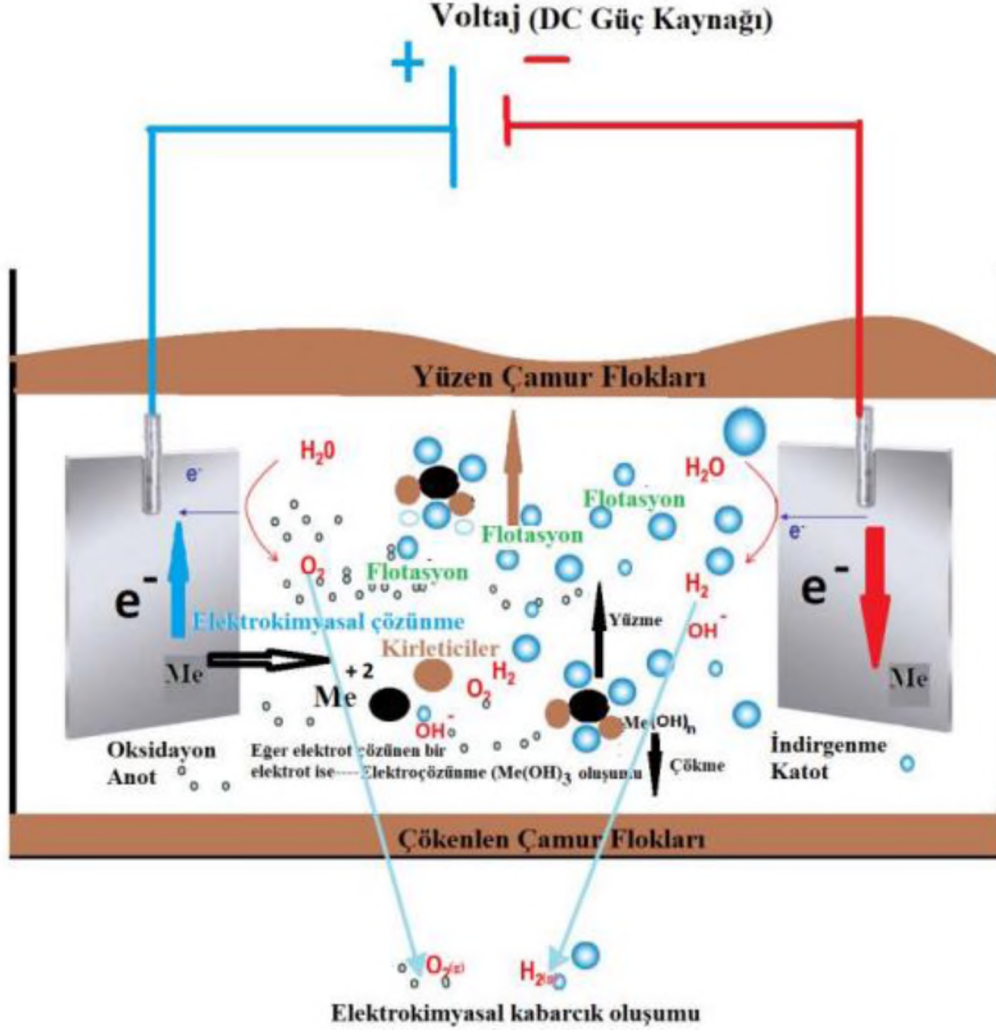
EC teknolojisi, kararlı emülsiyonları ve süspansiyonları kırmak için kullanılan metal tuzlarının veya polimerlerin kullanımına aynı zamanda polielektrolit ilavesine de bir alternatif sunar. Teknoloji, yüksek oranda yüklü polimerik metal hidroksit türlerini ortama dahil ederek; metalleri, koloidal katı ve parçacıkları, çözünür inorganik kirleticileri sulu ortamdan uzaklaştırır. Bu türler, topaklanmayı veya pıhtılaşmayı ve en sonunda sulu fazdan ayrılmayı kolaylaştırmak için askıda katı maddeleri ve yağ damlacıkları üzerindeki elektrostatik yükleri nötralize eder. İşlem, belirli metallerin ve tuzların çökmesine neden olur [59].



Şekil 2.1: Elektrokoagülasyon prosesinin sistematik diyagramı[60].

2.3.2 Elektroflotasyon Prosesi (EF)

Elektroflotasyon yöntemi, atıksu içerisindeki kirletici maddelerin (küçük çaplı askıda katılar ve organik maddeler) elektrik akımı sayesinde, elektroliz işlemi sırasında elektrotlarda oluşan hava kabarcıklarının (H_2 ve O_2 gazı) birleşmesiyle su yüzeyinde buluşması ve yüzeyde biriken çamurun yüzey temizleme sayesinde uzaklaştırılması işlemidir. Elektroflotasyon sisteminde elde edilmesi beklenen arıtma randımanının sağlanması proste kullanılan anot ve katot türüne, suyun iletkenliğine, pH'ına, elektrik akımının yoğunluğuna, hava kabarcıklarının hacmine ve miktarına bağlı olarak farklılık göstermektedir [58].



Şekil 2.2: Basit elektroflotasyon(EF) düzeneği [61].

2.3.3 Elektroflokülasyon Prosesi

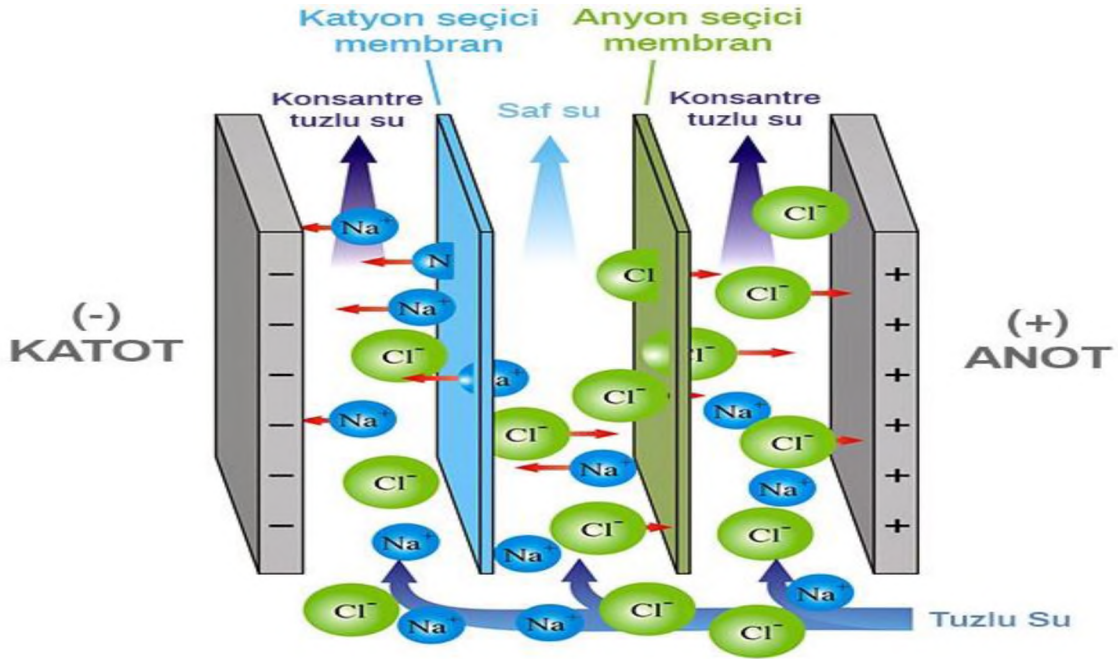
Elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon işlemlerinin bir kombinasyonudur. Proses te genel olarak demir veya alüminyum anotlar tercih edilir. Çelik ise katot metaryeli olarak değerlendirilir. Demir ve alüminyum anotta yükseltgenirler, katotta ise suyun elektrolizi sonucu hidrojen iyonuna ve hidroksit radikallerine oksitlenir. Yükseltgenen demir ve alüminyum iyonları oluşan hidroksit radikalleri ile tepkimeye girerek çökelebilen formlara dönüşür, çökeltim sonrası atık suda ki kirlilik giderilmiş olur. Artım sağlanırken katot ta oluşan hidrojen gazı eksi yüklü parçacıklar ile etkileşime girerek yüzeyde flok oluşumuna sebep oluşur, yüzeyde oluşan kirlilik ise bir sıyrıcı yardımı ile artılmış sudan uzaklaştırılır [58].

2.3.4 Elektrofiltrasyon Prosesi

Elektrofiltrasyon yönteminde, proseste kullanılan elektrotlar sayesinde elektriksel bir bölge oluşturulur. Bu sistemde süzülme ve kek alanı özelliklerinin elektroosmotik akış hızında aşırı bir etkisi olmadığı düşünülür. Gerekli şiddet ve polaritede elektriksel güç uygulayarak kek meydana gelmesini en aza indirmek mümkündür. Bu sistemde yapılan araştırmalar ve uygulamalarda genel olarak kekin mukavemetini azaltmaya yönelik alınabilecek önlemler üzerinde çalışılmıştır, çünkü klasik filtrasyonda, filtrasyon hızını idare eden esas gücün kek direnci olduğu düşünülmektedir. Bu düşünceye karşılık olarak filtrasyon teorisinde, filtrasyon hızını etkileyen ve kontrol altına alan etkinin süzme ortamının geçirgenliği olduğu bilinmektedir. Bu ortamdaki deliklerin minimal boyuttaki kum tanecikleri ile kapanması zaman olarak uzamakta, filtre keki büyüdükçe tanecikler üzerindeki presleme gücü arttığından çekim gücünün kek-süzme alanı ara yüzeyindeki etkisi düşmektedir [58].

2.3.5 Elektrodializ Prosesi (ED)

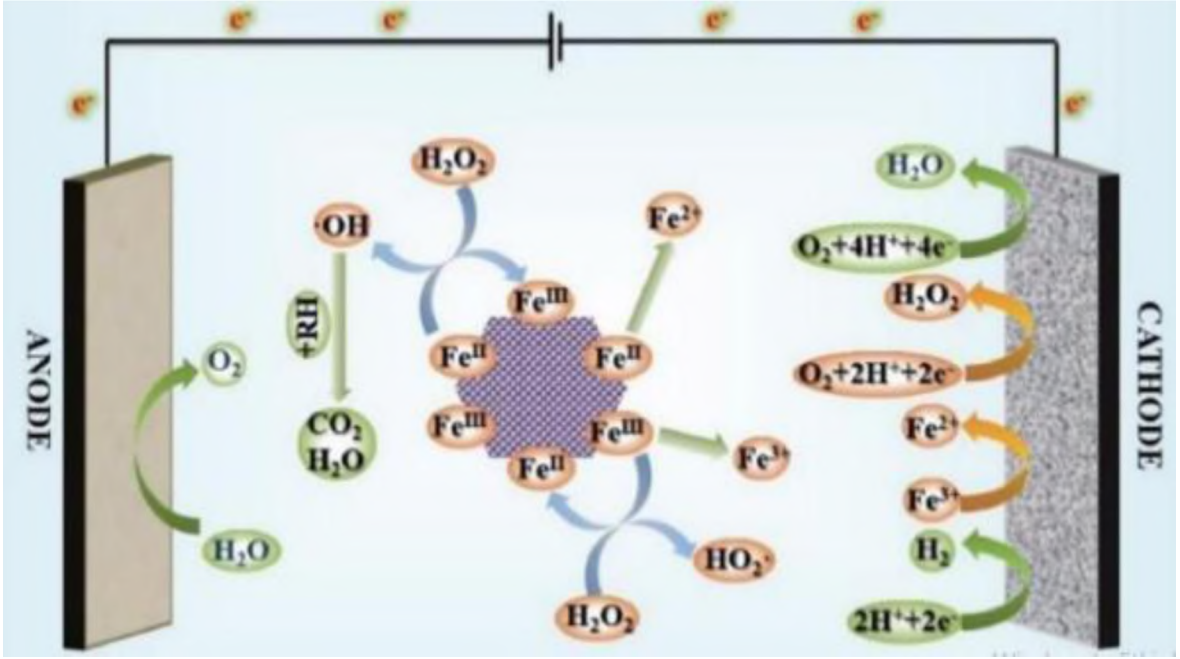
ED, iyonların bir doğru akım (DC) voltajı aracılığıyla iyon değişim membranlarından aktarıldığı bir elektrokimyasal ayırma işlemidir. İşlem, iyonik türleri kaynak sudan katot (pozitif yüklü iyonlar) ve anot (negatif yüklü iyonlar) yoluyla konsantre bir atık su akışına aktarmak için bir itici güç kullanır ve daha seyreltik bir akış oluşturur [62].



Şekil 2.3: Elektrodializ prosesi gösterimi[63]

2.3.6 Elektro-Fenton Prosesi

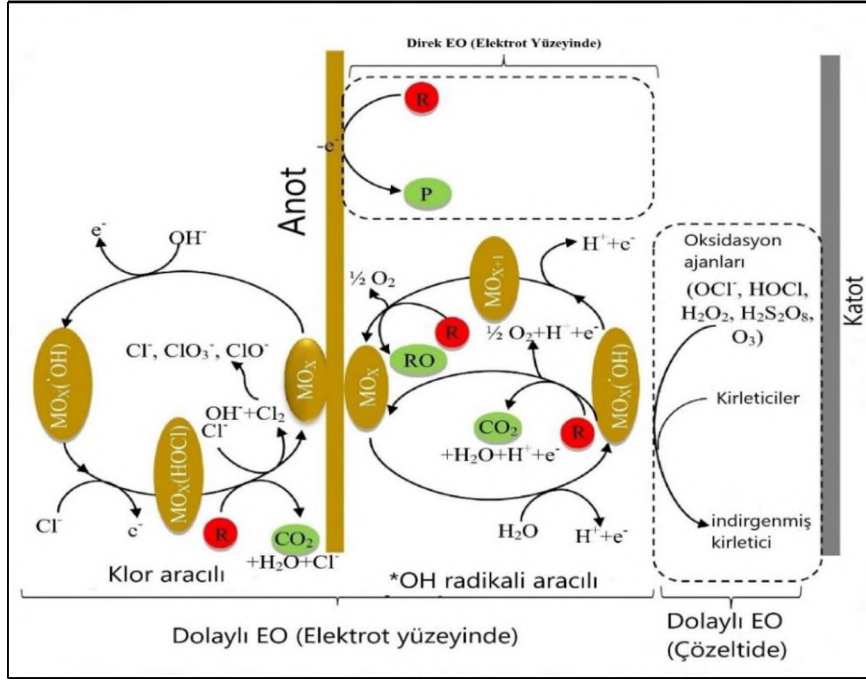
Elektrokimyaya ile ilgili yeni bir ileri oksidasyon sistemidir. EF teknolojisi, Oksijen veya hava ile beslenen uygun bir katotta Hidrojenperoksit'in sürekli elektro üretimine yani sıvılar üzerine elektrik alan kuvveti uygulayarak, onları başka bir noktaya, yapı ve boyut değiştirerek transfer etmeye ve oksidan üretmek için işlenmiş çözeltiliye bir demir katalizörün eklenmesine dayanır [64].



Şekil 2.4: Elektro - Fenton prosesinin reaksiyon mekanizmasının gösterimi [65].

2.3.7 Elektrooksidasyon Prosesi (EOP)

EO süreci, kirleticilerin doğrudan elektrot yüzeyinde oksitlenerek veya dolaylı olarak çözeltilde oksidanlar üreterek uzaklaştırıldığı yeni bir süreçtir. Dolaylı ve doğrudan oksidasyon Şekil 2,5' de gösterilmiştir [58, 66].



Şekil 2.5: Elektrooksidasyon sistemindeki kirleticilerin parçalanması [67].

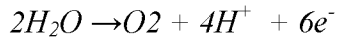
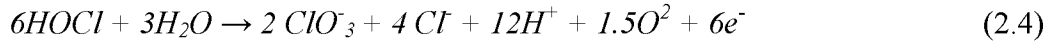
Doğrudan elektrooksidasyonda kirleticiler, hidroksil radikallerinin (OH) fiziksel adsorpsiyonu yoluyla anot yüzeyinde doğrudan oksitlenir (MO_x) veya "aktif oksijen" (MO_{x+1}) kimyasal olarak emilir [68].

Bu süreci etkileyen üç ana parametre vardır: fiziksel veya kimyasal olarak adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri üretme yeteneği; anot malzemesinin özellikleri ve kirleticileri oksitlemek için uygulanan akım ve oksijen evrimi reaksiyonu. Organik bileşikler hidroksil radikallerine maruz kaldıklarında tamamen oksitlenir çünkü radikaller elektrofildir ve elektronca zengin organik bileşiklerle hızla reaksiyona girer. Kimyasal olarak emilen "aktif oksijen", RuO_2 ve IrO_2 gibi ortam koşulları her ne olursa olsun kendini koruyabilen boyutsal olarak kararlı anotlarda kirleticilerle reaksiyona girer. Suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen oluşur ve elektrooksidasyon işleminin verimini azaltan bir faktör olarak kabul edilir. Bununla birlikte, doğrudan anodik oksidasyonun oksijen oluşumuna göre yüksek akım yoğunluğunda öncelikli olmasını sağlamak için potansiyel oksijen çıkışı daha yüksek olan anot malzemesinin seçilmesi gerekir. Denklem (2.1) ve (2.2) de gösterilen reaksiyonlar fiziksel ve kimyasal olarak adsorbe edilmiş hidroksil radikallerinin oksijen oluşumunu arttırdığını göstermektedir [58]. Bu nedenle, oksidasyonun genel etkinliğini artırmak için oksitleyici ajanların eklenmesi önerilir [68].



Denklemlerde; organik bileşikler, R; anodun üzerine emilmiş olan $\cdot OH$ 'nin sayısı ise n dir. Elektrokimyasal döngü boyunca organik maddeler belirli bir yere kadar parçalanırlar eğer tamamen arındırılmak istenirse hemen ardından ekstra artım gerektirebilir. Bu açıklamanın tersine elektrokimyasal çevrimin son mahsulleri CO_2 ve su arıtma işleminin tamamlandığının işaretidir. Elektrokimyasal çevriminde anoda emilen kirliliklerin bir kısmının yok olmasının sebebi direkt anodik oksidasyon işlemi olsada, atıksu bünyesinde bulunan veya dışarıdan dozlanan klorun anodik reaksiyonlar sonucu oluşturduğu hipoklorit aracılığıyla dolaylı oksidasyon ile de olabilir. Bu reaksiyonun denklemleri aşağıdaki gibidir (Denklemler 2.3-2.8) [58].

Anodik Reaksiyonlar:

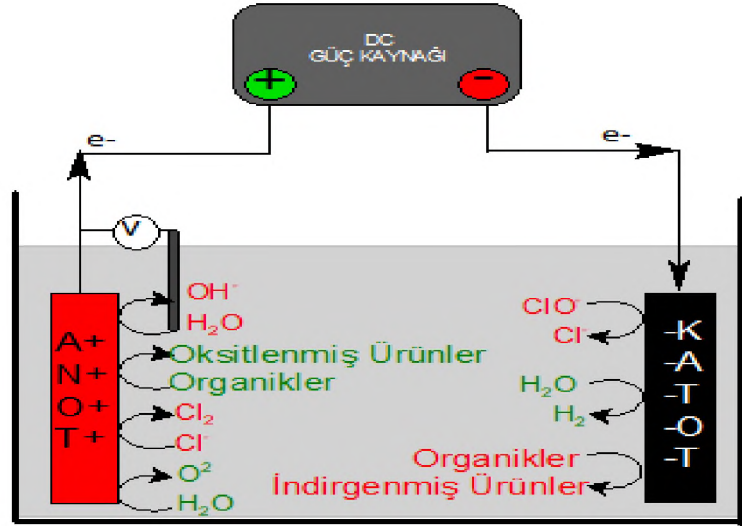


Çözelti Reaksiyonları:



Katodik Reaksiyonlar:

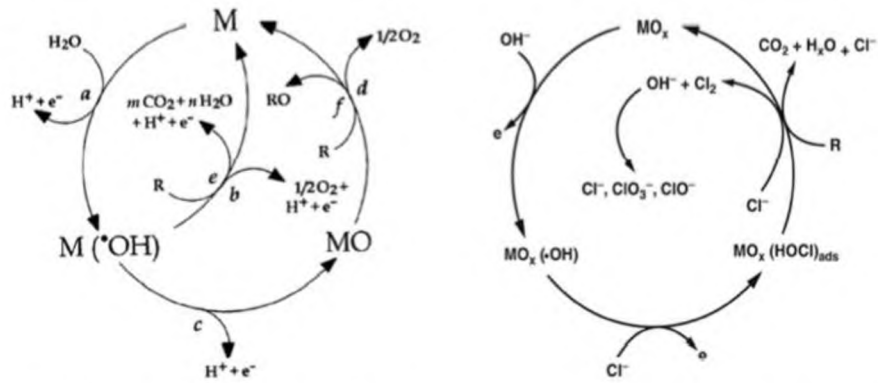




Şekil 2.6: Elektrooksidasyon sistemindeki kirleticilerin anot ve katot yüzeyinde parçalara ayrılması

Dolaylı anodik oksidasyon işlemi için genellikle klor, hipoklorit, Fenton reaktifi, peroksidisülfat ve ozon gibi oksitleyici maddeler kullanılır. Klor ve hipoklorit, oksitlenebilir kirleticileri ortadan kaldırmak için yaygın olarak kullanılır, çünkü oksit elektrotlar Cl_2 oluşumu için çok aktiftir. Bununla birlikte, bu tür ajanların ortak dezavantajı, mutajenik ve kanserojen yan ürünler olarak kabul edilen organik klorlu ara ürünlerin oluşmasıdır [68].

Her iki oksidasyon sistemi içerisindeki reaksiyonlar şekil 2.6 ve 2.7’de gösterilmiştir.



a: Hidroksil radikallerin oluşumu ($\cdot OH$), b: Hidroksil radikallerinin elektrooksidasyon ile oksijen dönüşümü, c: Aktif metal oksit oluşumu (MO), d: Oluşan aktif metal oksidin kimyasal ayrışması ile oksijenin dönüşümü, e: Hidroksil radikalleri ile organik bileşiklerin (R) elektrokimyasal parçalanması, f: aktif metal oksit ile organik bileşiğin (R) elektrokimyasal dönüşümü

Şekil 2.7: Aktif (a, c, d ve f) ve aktif olmayan (a, b ve e) organik bileşiklerin anot üzerinde aynı andaki oksidasyonu ve atıksu içerisinde mevcut klor bulunması sonucu oluşan anodik oksidasyonu [58].

2.4 Elektrokoksidasyon Prosesi (EOP)'ni Etkileyen Faktörler

Elektrokimyasal arıtma sistemlerinin tanıtımı yapılırken daha öncede belirtildiği gibi elektrokoksidasyon sistemini etkileyen bazı parametreler bulunmaktadır, bu parametreleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Ön arıtım,
- Anot malzemesi,
- pH,
- Akım yoğunluğu,
- Eklenen destek elektrolit çeşitleri ve konsantrasyonları.

2.4.1 Ön Arıtım

Atıksuya EO prosesinden önce fiziksel ön arıtım yapılması prostedeki çalışma verimini arttıracaktır. Proseze gelen atıksuda ki katı maddeler öncesinde iyi bir şekilde engellenir ise elektrokoksidasyon uygulandığında anotların yüzeyini ve enerji akışını engelleyen bir katı olmayacağından aynı akım yoğunluklarında daha kaliteli arıtım ve iyi bir verim elde etmek mümkündür. Ortamda katı bulunması enerji akışını engelleyerek direnci arttıracak ve akım yoğunluğunu olumsuz etkileyecek, bununla birlikte verilen akım ısıya dönüşüp elektrik maliyetinin artmasına ve arıtma veriminin düşüne sebep olacaktır [58].

2.4.2 Anot Malzemesi

EO' nu etkileyen en önemli etmenlerden biride anot malzemesidir. Anotların bozunmaya ve aşınmaya karşı olan güçleri elektrokoksidasyonu etkileyen en önemli unsurdur. Organik kirliliği yüksek olan atıksuların EO ile arıtımında farklı anot türleri ile çalışmalar yapılmıştır. Üzer üçlü Sn-Pd-Ru oksit kaplı titanyum (SPR), üzeri karışık metal oksit kaplı titanyum (Ti/IrO₂/RuO₂), titanyum üzeri rutenyum oksit kaplama (Ti/RuO₂), titanyum üzeri iridyum oksit kaplama (Ti/IrO₂), PbO₂ ile kaplı titanyum (Ti/PbO₂), grafit, SnO₂ kaplı titanyum (Ti/SnO₂), platin kaplı titanyum (Ti/Pt), bor kaplı elmas (BDD) bunlardan bazılarıdır. Tablo 2.1'de çeşitli anot malzemelerine ait oksijen dönüşüm potansiyel değerleri verilmiştir [58].

Tablo 2.1: Bazı anot malzemelerinin oksijen dönüşüm potansiyelleri

| Anot Türleri | Değer (V) |
|--|-----------|
| Pt | 1,3-1,6 |
| IrO ₂ | 1,6 |
| Grafit | 1,7 |
| PbO ₂ | 1,9 |
| SnO ₂ | 1,9 |
| Pb-Sn | 2,5 |
| Ebonex (Ti ₄ O ₇) | 2,2 |
| Si/BDD | 2,3 |
| Ti/BDD | 2,7-2,8 |

2.4.3 pH' ın Etkisi

EO'da gerçekleşen reaksiyonları doğrudan etkileyen parametre olduğu için pH büyük önem arz etmektedir. EO' un gerçekleşmesi ve ·OH oluşumunu birinci dereceden etkiler. Arıtım sonunda proseste pH değişimleri de görmek mümkündür. Genel olarak EO reaksiyonlarında pH azalmaya eğilimlidir. Arıtma verimi ilk ve son pH sonuçlarına bağlıdır. Daha önce yapılan çalışmalarda anot malzemesinin çeşidine göre asidik ortamda en iyi arıtım gözlenirken, kimi çalışmalarda bazik veya nötral değerlerde yüksek giderim verimi de gözlenmiştir. Atıksuyun karakteri bu olayı etkileyen muhtemel bir etmendir [58].

2.4.4 Akım Yoğunluğu

EO' nu ve özellikle prosesin işletilmesindeki önemli etmenlerden biride akım yoğunluğudur. Çünkü akım yoğunluğu tepkimelerin gerçekleşmesindeki hızı kontrol eden bir parametredir. Akım yoğunluğunun işletmeye optimize edilmesi önemlidir. Gerektiğinden fazla verilen akım işletmede maliyet artışına sebep olur. Akım yoğunluğu reaksiyon hızını arttırdığı gibi, arıtma süresini de azaltmaktadır [58].

2.4.5 Kullanılan Destek Elektrolit Türü ve Konsantrasyonu

Elektrokimyasal sistemler elektrik enerjisi kullanılarak çalışılan sistemler olduğundan dolayı iletkenlik önemli bir faktördür. Elektrolitler iletkenliğin yanı sıra EO da ki reaksiyon hızında da etkileri rol oynarlar. Dozlanan elektrolitler sistemde meydana gelen etkileşimlerin desteği ile indirekt EO' nun artmasına destek olan oksidantlara dönüşürler.

Genellikle kullanılan elektrolit çeşitlerine ait potansiyel farkları Tablo 2.2' de verilmiştir [58].

Tablo 2.2: Bazı kimyasal oksidant çeşitlerine ait oluşum potansiyelleri

| Oksidant Türleri | Oluşma Potansiyeli (V) |
|--|------------------------|
| H ₂ O/O ₂ (Atomik Oksijen) | 1,23 |
| Cr ³⁺ /Cr ₂ O ₇ ²⁻ (Dikromat) | 1,23 |
| Cl ⁻ /Cl ₂ (Klor) | 1,36 |
| Cl ⁻ /HOCl ⁻ (Hipokloröz Asit) | 1,47 |
| Ag ⁺ /Ag ²⁺ (Gümüş (II) İyonu) | 1,5 |
| Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻ (Klordioksit) | 1,57 |
| H ₂ O/H ₂ O ₂ (Hidrojen Peroksit) | 1,77 |
| SO ₄ ²⁻ /SO ₂ O ₈ ²⁻ (Peroksiodisülfat) | 2,01 |
| O ₂ /O ₃ (Ozon) | 2,07 |
| H ₂ O/·OH (Hidroksil Radikali) | 2,8 |

2.4.6 Elektrooksidasyonun Avantajları

1. Yalnızca elektronlar aracılığı ile, ihtiyaç duyulan kimyasallar maddelere ulaşılabilir olduğundan, kimyasal bir reaksiyon meydana getirmek için harici bir kimyasal madde dozlamaya ihtiyaç duyulmaz. Bu sayede reaksiyon oluşumu için ihtiyaç duyulan kimyasal maddeleri saklama, koruma ve taşıma problemleri ortadan kalkmaktadır,
2. Sıradan donanımlar gerektirir, genel olarak düşük ısılarda ve düşük basınçta çalıştırılırlar, özellikle elektriğin çok pahalı olmadığı yerlerde oldukça düşük maliyetlidir,
3. Kolay uygulanabilmektedir. EO sürecinde meydana gelen reaksiyonlar istenilen şekilde denetlenebilir kontrol edilebilir ve oldukça etkili sonuçlar alınabilmektedir,
4. Klasikleşmiş yöntemlerle giderilemeyen toksik kirleticilerin atıksulardan arıtılması sağlanabilmektedir [69].

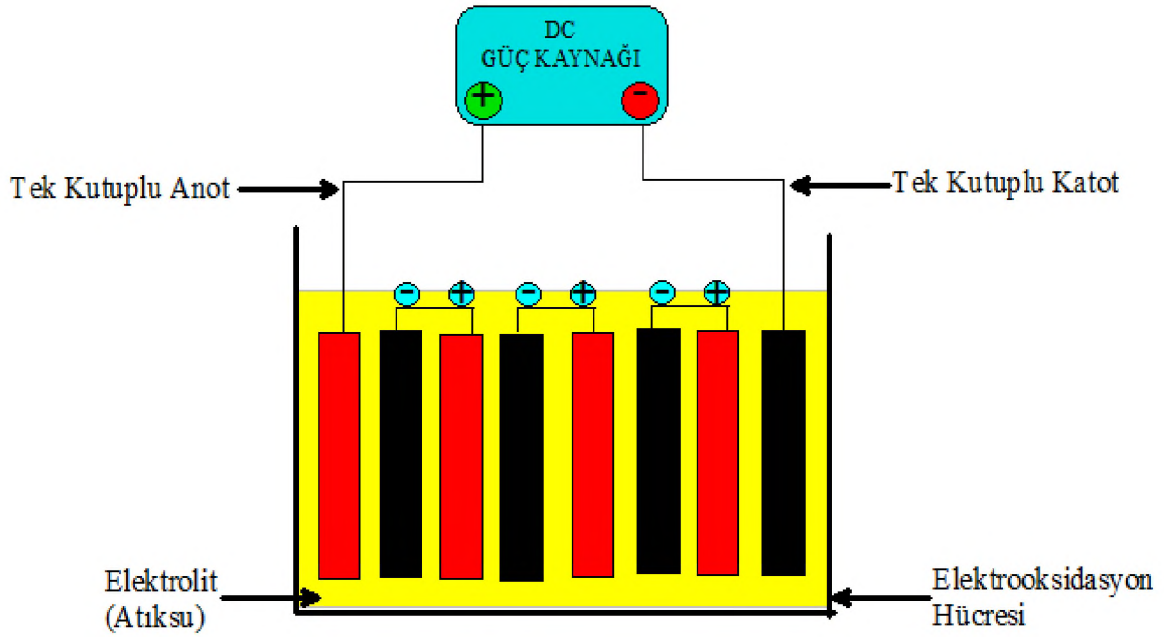
2.4.7 Elektrooksidasyonun Dezavantajları

1. Elektrot yüzeyinde arıtım sürecinde oluşabilecek geçirimsiz katmanların oluşturduğu kirliliğinin önlenmesi gerekmektedir,
2. Az maliyetli ve uzun süre kullanılacak elektrota ihtiyaç duyulmaktadır,
3. Arıtılmak istenilen atıksuyun iletkenlik değerinin belirli bir seviyede olması gerekmektedir,

4. Arıtım süresinde kirlilik konsantrasyonu azaldığından (sınırlı kütle taşınımı olmasından kaynaklı) akım randımanı düşebilir [69].

2.4.8 Elektrotların Yapılandırılması (Konfigürasyonu)

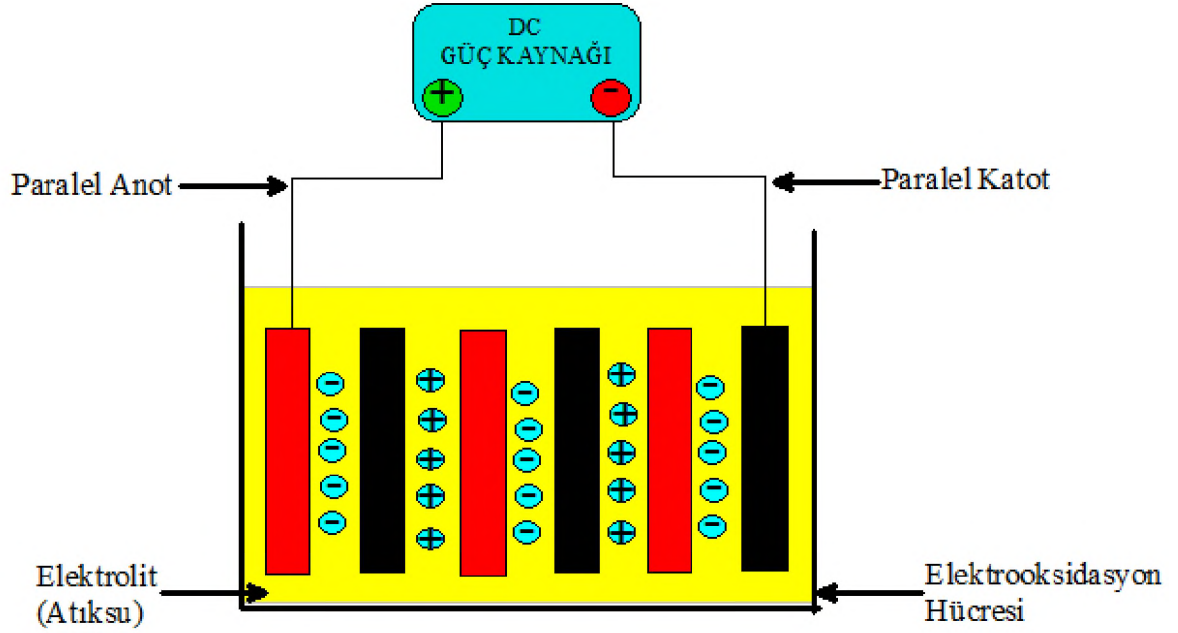
En yalın hali ile EO prosesi bir anot ve katottan meydana gelir. Elektrotlar dışarıdan (harici) bir güç kaynağından elektrik aldığı anda, katot etkisizleşmeyle karşı karşıya kalırken anot malzemesi yükseltgenmeden dolayı zamanla yüzeyde aşınmaya uğrar ve aktivitesini kaybeder. Fakat daha büyük yüzey alanına sahip elektrotlar kullanılıp anot çözünme hızını en aza indirmek istendiğinde yukarıda anlatılan şekildeki gibi bir düzenek genel olarak uygun değildir. Bu engeller, elektrotların tek kutuplu moda seri yada paralel bağlanması ile aşılmıştır. Şekil 2.8’de bir çift anot ve katodun tek kutuplu moda paralel bağlı olarak uygulandığı pozisyon görülmektedir [58].



Şekil 2.8: Tek kutuplu seri bağlı EO prosesi

Hücrelerin seri şekildeki konfigürasyonu halinde bütün elektrotlardan eşit akım geçmesine rağmen seri bağlanan hücreler sistemin toplam direncini artırdığından dolayı istenen seviyedeki akım şiddetini sağlamak adına daha yüksek potansiyel fark uygulanması gerekliliği bulunmaktadır. Diğer yandan, paralel bağlamada ise elektrik akımı tüm elektrotlara, oluşturulan hücrelerin akıma karşı gösterdikleri güç ile ilişkili bir şekilde yayılır [58].

Elektrotları çift kutuplu modda seri ya da paralel bağlı biçimde kullanmakta olan bazı araştırmacılar da bulunmaktadır. Bu kullanım tipindeki proses Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Bu konfigürasyonda dışarıda kalan elektrotlar güç kaynağına bağlanırken içeride bulunan elektrotlarla herhangi bir elektriksel bağ kurulmamaktadır [58].



Şekil 2.9: Çift kutuplu seri bağlı EO prosesi

Doğru akım elektrooksidasyon tekniğinde, yükseltgenme sebebi ile anodun aktivitesinin düşmesi, giderim boyunca katot yüzeyinde oluşan geçirimsiz tabakaların meydana gelmesi, doğru akım EO yönteminde sık olarak karşılaşılan bir sorundur. Bu tarz hadiseler EO hücresinin işlevinin kaybolmasına neden olur [58].

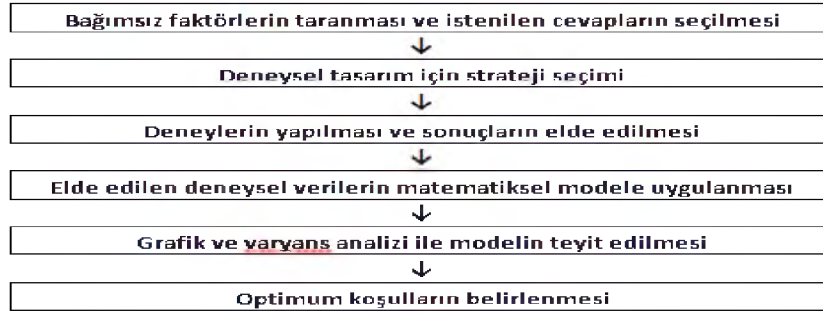
Bu sıkıntıların en aza indirilmesi için sunulan diğer bir seçenek ise alternatif akım elektrooksidasyon yönteminin kullanımınıdır. Bu yöntem ile, elektrotların negatif ve pozitif elektrot dizilimini düzenli aralıklarda değişimi nedeniyle üst kısımda belirtilen etkisizleşme sorunun önüne geçileceği ve bu sıkıntının giderilmesi durumunda yeteri kadar elektrot ömrü sağlanacağına inanılmaktadır [58].

2.5 Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)

Yanıt yüzey yöntemi (YYY), istatistiksel verilerin ve matematiksel tekniklerin bir araya getirilerek süreci iyileştirmek ve optimize etmek için kullanılan bir yöntemdir [70].

YYY temel anlamda, yapılacak deneylerin proje haline getirilmesi, parametrelerin birbirleri ile olan etkileri ve iletişimleri göz önünde tutarak modeller tasarlamak ve sürecin en uyumlu ve uygun hali için yararlı olan matematiksel ve istatistiksel metotlardan oluşan bir derlemedir [71]. YYY, matematiksel modellerin (kare polinom fonksiyonlar ,doğrusal ve diğerleri), geliştirilen deneyler sıralamasında elde edilen bulgulara ve istatistiksel yöntemlerle ulaşılan modelin doğrulanmasına dayanmaktadır [72].

YYY' in asıl amacı, en verimli işletme koşullarını oluşturmak veya işletilecek sistem için sistemin şartlarına uygun bir alan meydana getirmektir [73]. Aşağıda verilen Şekil 6'da YYY ile fizikokimyasal yöntemlerin gerçeğe en yakın şekilde sembolize edilmesi ve optimizasyonu adım adım gösterilmiştir.



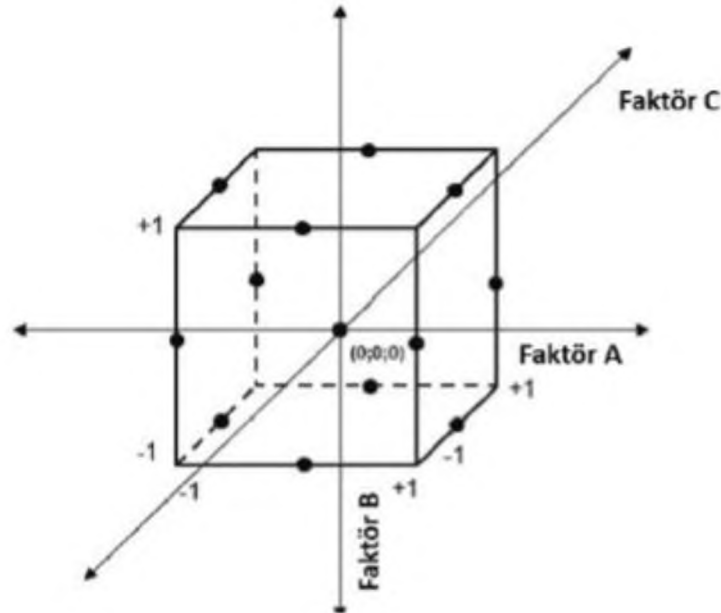
Şekil 2.10: Altı ardışık adımdan oluşan fiziksel kimya işlemlerinin simülasyonu ve optimizasyonu.

YYY'nin boya arıtımında uygulanmasında, arıtıma etki eden bağımsız faktörlerin gözden geçirilmesi ilk yapılması gereken ve önemli olan unsurdur. Araştırma yapacak kimseye ana faktörlerin seçiminde, ön eleme analizleri ve literatür de konuyla ilgili araştırma yapılması, uygulanacak çalışmaya dair fikirler verir. Bütün faktörlerin içerisinde, boya arıtımında önemli etkiye sahip ve birbiri ile bağlantısı bulunmayan cevapları seçmek çalışma için önemli olacaktır. Seçilen bu etkilerin hangi sınırlar içinde yapılacağı yani aralıkları çalışma öncesinde yapılan ön eleme deneylerin sonuçları neticesinde olası şekilde seçilmelidir. Çalışmadaki etkili olan faktörler ve analizlerin yapılacağı sınırlar doğru ve uyumlu şekilde belirlenmezse, yapılan analizlerin verdiği sonuçlar yeterli ve güvenilir olmayacaktır. Boyar maddelerin fizikokimyasal yollar ile arıtımı genellikle reaksiyon süresi, ilk konsantrasyon ve pH gibi farklı çevresel unsurlardan etkilenmektedir. Seçilen boyar madde giderim metoduna bağlı olarak, bu parametreler değişken olabilir [74].

Bu aşamalardan sonraki diğer bir önemli adım, tahmini cevaplar bulup bu cevapların değerlendirilmesi, gerekli noktaları belirleyerek analizlerin tasarlanmasıdır. Optimize bir tasarım yolunun ve uygulamasının belirlenmesi, yanıt yüzeyi oluşturma ve ayrıca yapılması düşünülen modelin kesinliğinde önemli bir etkiye sahiptir [75].

2.5.1 Box-Behnken Tasarımı (BBD)

BBD, yanıt yüzey yöntemleri içerisinde, diğerlerine göre deney planlamasını minimuma indirerek, analiz sürecini optimize eder. Bu yöntem az sayıda değişken bulunması durumunda cevap değişkenlerinin optimize edilmesi için tercih edilir [76]. Bu model, kübik modelin kenarları ve orta noktalarının ele alındığı ikince dereceden bir model olup, asıl amacı bir prosesi optimize etmek ya da matematiksel olarak tahmin yürütmektir [77]. Değişkenlerin alt ve üst sınırlarının oluşturduğu bölge kübik bölgedir. Kübik bölge tasarımı oluşturulurken bağımsız parametrelerin belirlenmiş olan noktaları merkez olarak seçilir ve 0 noktasını belirtir. Seçilen bu merkez noktalardan eşit uzaklıklarda bulunan diğer noktalar ise +1 ve -1 ile ifade edilmektedir (Şekil 2.11). Çevrilebilir bir düzen olmasından dolayı genel olarak üç veya beş adet analiz merkez belirlenen yerlerde meydana gelir [78].



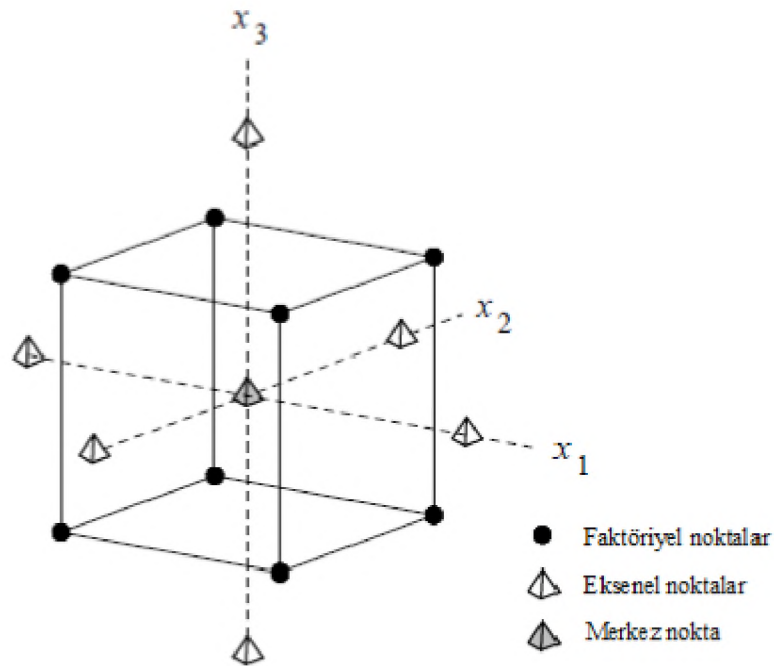
Şekil 2.11: Box-Behnken tasarımı geometrik görünümü [79].

Bu dizaynın öncelikli aşaması, ele alınan üç değişken için optimum alan içerisindeki noktalardan merkez seçilmesi ve analizleri yapacak kişiye bağlı olarak merkeze olan uzaklıkların yani aralıkların belirlenmesidir [80]. Ne kadar fazla faktör olursa deney sayısı

da o kadar fazla olur. Faktörlerin artışı deney sayılarını da doğru orantıda etkilemektedir. Tasarımda bulunan bir birinden farklı etkenlerin alt ve üst sınırları aynı anda analizde bulunmayacağından, uç değerlerin oluşturabileceği alakasız ve tatmin etmeyen sonuçların çıkması engellenmiş olur [81]. Box-Behnken tasarımları eczacılık, gıda teknolojileri, biyoteknoloji, çevre ve kimya mühendisliklerinde, biyolojide ve imalatta kullanılmaktadır. Sonuç olarak, Box-Behnken tasarımları, ardışık dizaynların kurulumunda, ikinci dereceden modellerin tahmin edilmesinde, modelin güven eksikliğinin analizinde kullanılan bir cevap yüzeyi yöntemidir [82].

2.5.2 Merkezi Kompozit Tasarım (CCD)

Merkezi Kompozit Tasarım (CCD), çevresel süreçlerde ikinci mertebeden yanıt yüzey modelleri oluşturmak için en yaygın kullanılan tasarım tekniğidir. CCD daha az analiz sonuçları ile bilgi edinmektir. Aynı zamanda CCD, belirlenen işleyişe etki eden unsurların doğrusal ve karesel etki ve iletişim müdahalelerinin yararlı biçimde tahmin yürütülmesini sağlar [74]. CCD' de bulunan merkezi kompozit tasarım ile ikinci mertebeden bir örnek sağlıklı bir şekilde ortaya konulabilir. CCD, ikinci mertebeden bir örneğin düzenleme parametrelerinin tahmin edilmesini olası kılmak için merkez ve aksenal noktalarla desteklenmiş birinci dereceden (2^k) dizaynlardır. Şekil 2.12, 3 tasarım değişkeni için bir merkezi kompozit tasarımı göstermektedir. Şekil 12'deki tasarım, 2^k faktöriyel nokta, 2 aksenal noktaları ve 1 merkez noktayı içerir [83].



Şekil 2.12: 2 mertebede 3 tasarım değişkeni için CCD

3. METERYAL METOD

3.1 Atıksu Karakterizasyonu

Yürütülen deneysel çalışmalarda sentetik olarak hazırlanan metilen mavisi, malahit yeşili ve Astrazon boya atıksularının kesikli elektrooksidasyon sistemi ile gideriminde işletme parametrelerinin hem giderime verimliliğine hem de enerji tüketimine olan etkisi araştırılmıştır. Box–Behnken deney tasarımı ve YYM optimizasyon metodu, dört bağımsız değişkenin (akım (A), başlangıç boya konsantrasyonu (B), Destek elektrolit konsantrasyonu (C) ve pH (D)) yanıt fonksiyonları üzerindeki etkilerini araştırmak ve metilen mavisi, malahit yeşili ve Astrazon boyalarının giderim yüzdesini maksimize eden ve güç tüketimini en aza indiren değişkenleri arasından optimal koşulları belirlemek için kullanılmıştır. Bağımsız faktörler ve kodlanmış değerler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Tasarım faktörlerinin seviyeleri

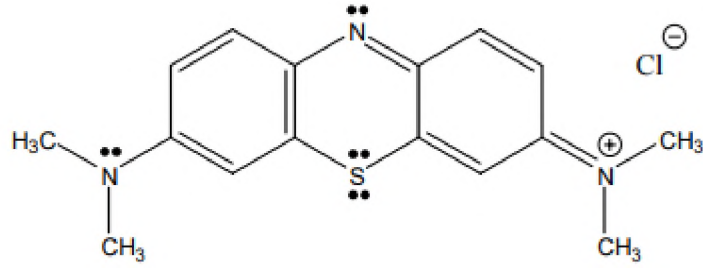
| Bağımsız Değişkenler | Birim | Yanıt Yüzey ve Seviyeleri | | |
|--------------------------------------|--------|---------------------------|----|-----|
| | | -1 | 0 | +1 |
| Kodlanmış Seviye | | -1 | 0 | +1 |
| Akım (A) | Amper | 1 | 3 | 5 |
| Başlangıç Boya Konsantrasyonu (B) | (mg/L) | 50 | 75 | 100 |
| Destek elektrolit Konsantrasyonu (C) | (mM) | 10 | 15 | 20 |
| pH (D) | | 3 | 7 | 11 |

Hazırlanan sentetik atıksuların pH ayarlaması 0,01N Sodyum hidroksit (NaOH) ve 0,01 N Sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılarak yapılmıştır. Destek elektrolit olarak Sodyum klorür (NaCl) kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Boyar Maddeler

3.2.1 Metilen Mavisi

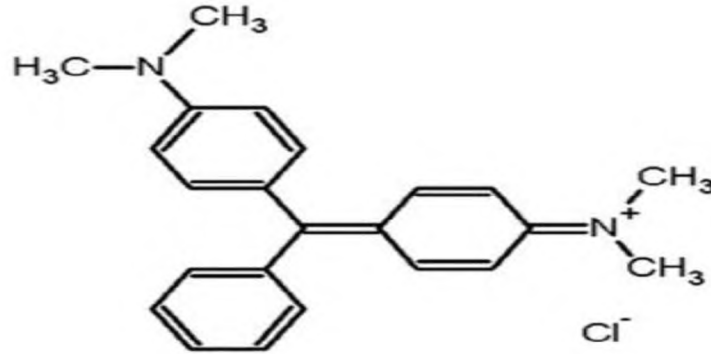
Deneyde kullanılmak üzere seçilen bu boyar madde; Tıp sektöründe ilaçların yapımında, akvaryumlarda veya su habitatlarında oluşan çeşitli mantar veya parazit hastalıklarının tedavisinde, aynı zamanda biyokimyada bakteri ayırt etmek için yapılan hücre boyama işlemlerinde kullanılan bazik bir boyadır. Kimyasal formülü C₁₆H₁₈ClN₃S ve molekül ağırlığı 319,85g/mol’ dür, boyanın 664 nanometre dalga boyunda maksimum absorbans olduğu görülmüştür. Hafif bir kokuya ve 100-110°C kaynama derecesine sahiptir. Metilen mavisinin açık kimyasal formülü Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Metilen mavisi açık kimyasal formülü

3.2.2 Malahit Yeşili (Basic Green-4)

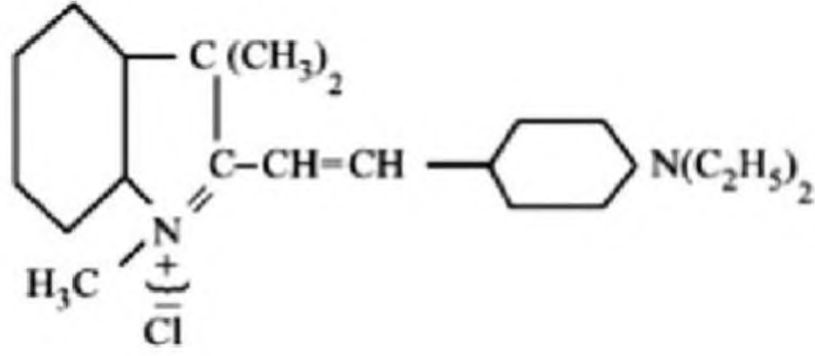
Çalışmada kullanılmak üzere seçilen bu boyar madde; Tekstil endüstrisinde boyama alanında, biyokimyada bakteri boyama işlemlerinde, belirli oranlarda kullanıldığında su habitatlarında mantar ve parazit önleyici olarak fazla kullanıldığında ise zararlı, mutajenik hatta ölümcül etkilere sahip olan zehirli asidik bir boyadır. Kimyasal formülü C₂₃H₂₅N₂ ve molekül ağırlığı 329,46 g/mol' dür, boyanın 616 nanometre dalga boyunda maksimum absorbans olduğu görülmüştür. Malahit yeşilinin açık kimyasal formülü Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Malahit yeşilinin açık kimyasal formülü

3.2.3 Astrazon Kırmızısı (Cl Basic Violet 16, Astrazon Red Violet 3RN)

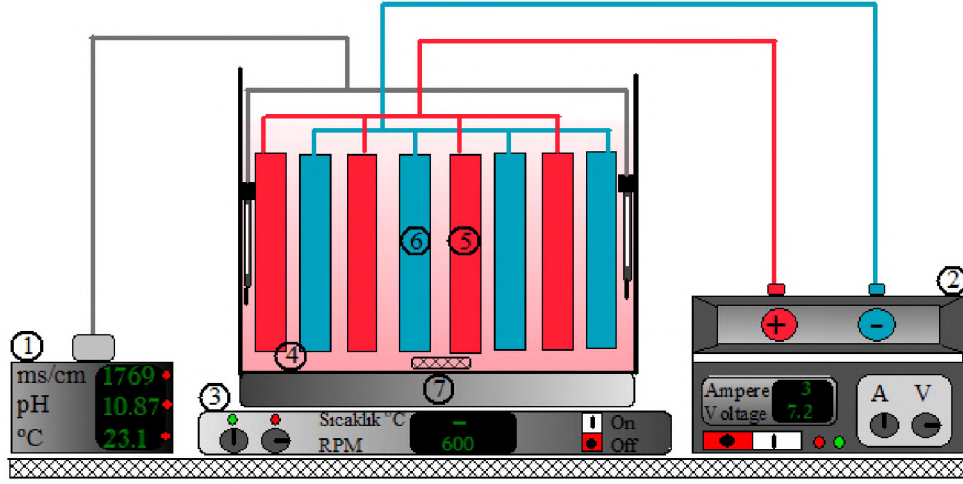
Çalışma için seçilen bu boyar madde; Tekstil endüstrisinde pamuk, elyaf boyamada kullanılan katyonik bir boyar maddedir. Kimyasal formülü C₂₃H₂₉ClN₂ ve molekül ağırlığı 368,943 g/mol' dür, boyanın 547 nanometre dalga boyunda maksimum absorbans olduğu görülmüştür. Astrazon kırmızısının açık kimyasal formülü Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Astrazon kırmızısının açık kimyasal formülü

3.3 Deneysel Düzenek

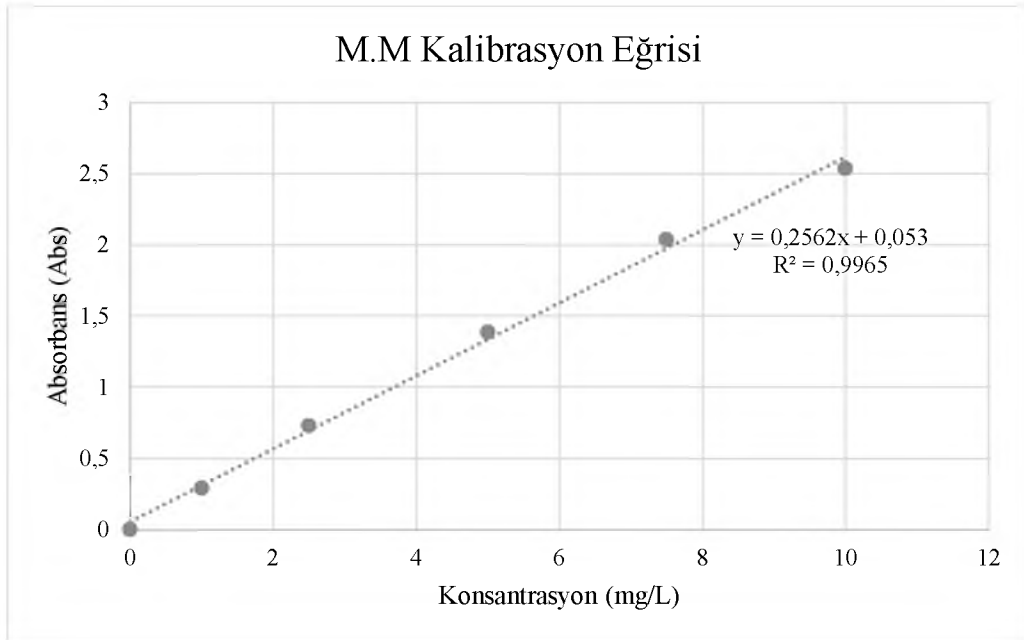
EO işlemi; pleksiglas malzemedan yapılmış silindirik yapıda ısı cektersiz 1,5 L hacimli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Anot olarak Grafit ve katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Kullanılan silindir elektrotun [21cm (uzunluk)x 1 cm (çap)] yüzey alanı tek taban su içerisinde olduğu için $2\pi r^2 + 2\pi rh$ formülü kullanılmıştır. Yüzey alanı $67,5\text{cm}^2 \times 8$ adet = 540cm^2 dir. Toplam 4 anot ve 4 katot'un yaklaşık ıslak yüzey alanı $44,76\text{cm}^2 \times 8$ adet = 358cm^2 olarak hesaplanmıştır. Anot ve katotlar ohmik kayıpları engellemek için 1 cm aralıklarla paralel olacak şekilde reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktöre elektrik dijital "Tt-Technic KXN-3050D" marka doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Reaktör atıksuyun homojen olarak karışması için "Nükleon Magnetic Stirrer" marka manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılmıştır. pH ve sıcaklık "XS pH7+ DHS" marka multi parametre ölçer ve elektriksel iletkenlik "WalkLAB Professionel pH meter HP9010" marka iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür. Boya konsantrasyonları "Hach Lange DR5000" marka spektrofotometre ile tespit edilmiştir. Çalışmalarda kesikli işletilen deneysel düzenek Şekil 3.4'de verilmiştir.



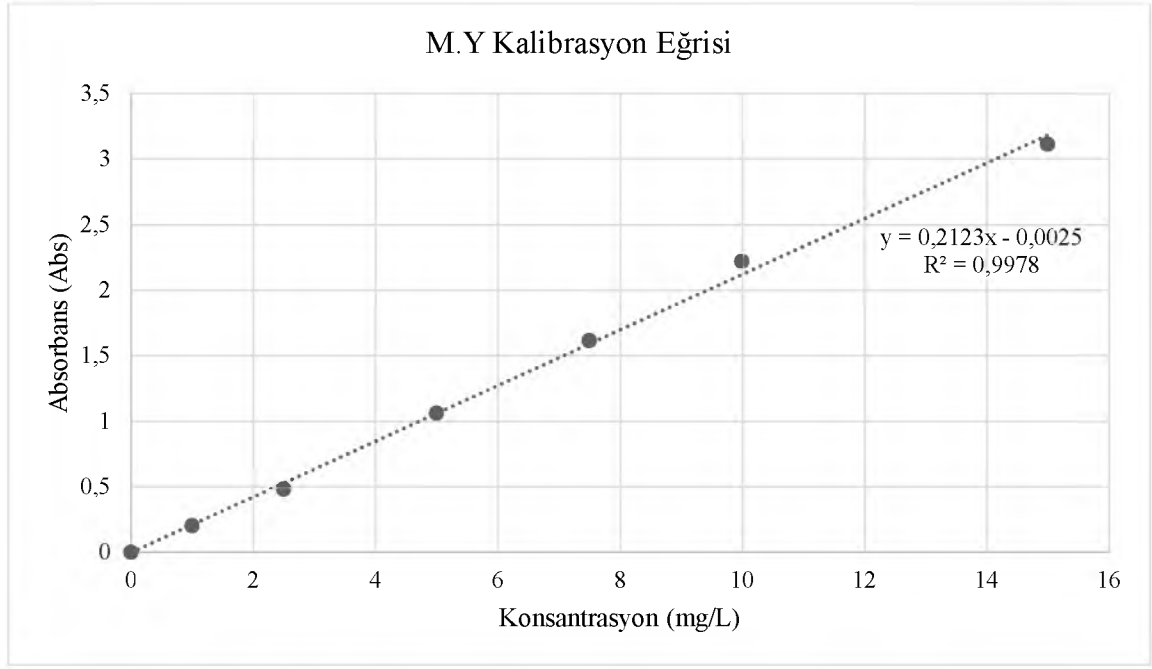
Şekil 3.4. EOP sistemi şematik gösterimi
 (*1-Multiparametre ölçer (pH, iletkenlik ve sıcaklık), 2-Doğru akım güç kaynağı, 3-
 Magnetik karıştırıcı, 4-Atık su, 5-Grafit Anot, 6-Çelik Katot, 7-Magnet)

3.3.1 Analitik Yöntemler ve Hesaplamalar

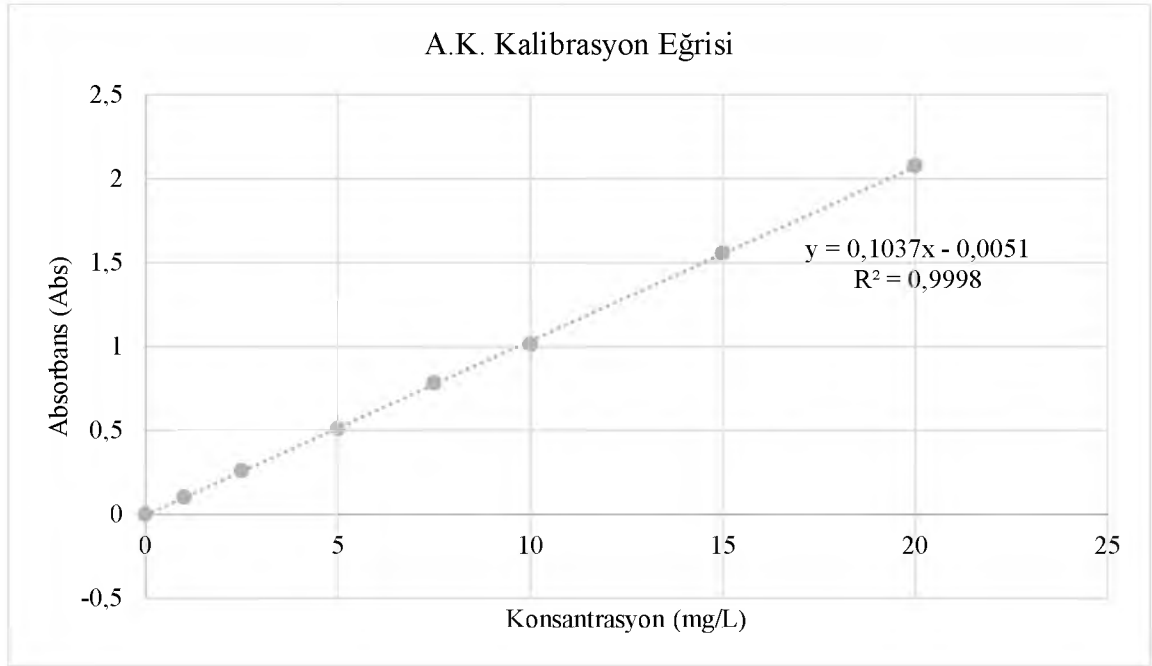
M.M, M.Y ve A.K-3RN boylarının konsantrasyonlarının kolorimetrik olarak spektrofotometre ile ölçülebilmesi için ayrı ayrı kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 da gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Metilen mavisi için yapılan kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.6: Malahit yeşili için yapılan kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.7: Astrazon kırmızısı için yapılan kalibrasyon eğrisi

Giderim Veriminin Hesaplanması

Çalışmada kullanılan boyaların belirlenen dakikalardaki renk giderim sonucu Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Renk Giderim Verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_s}{C_0} * 100 \quad (3.1)$$

Burada;

C_0 : Başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Şekil 3.8, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10 de numunelerin deney süresince olan renk değişimleri görüntülenmiştir.



Şekil 3.8: Metilen mavisi analiz boyunca olan renk değişimi



Şekil 3.9: Malahit yeşili analiz boyunca olan renk değişimi



Şekil 3.10. Astrazon kırmızısı analiz boyunca olan renk değişimi

Enerji Tüketiminin Hesaplanması

Çalışmada kullanılan boyaların arıtım süresi boyunca tükettiği enerji miktarı Denklem 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E.T = \frac{V \cdot I \cdot t}{\vartheta} \quad (3.2)$$

Burada;

E.T: Enerji Tüketimi ((kW*saat)/m³)

V: Voltaj

I: Akım (Amper)

t: Zaman (Dakika)

ϑ: Hacim (mL)

Akım Yoğunluğunun Hesaplanması

Çalışmada kullanılan aktif anodun 1mm² kesitinden geçen elektrik akımı Denklem 3.4 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$A = \pi r^2 \quad (3.3)$$

$$J = I / A \quad (3.4)$$

Burada;

r: Anodun yarı çapı

A: Aktif anod yüzey alanı (cm²)

I: Akım (Amper)

J: Akım Yoğunluğu (Amper / cm²)

3.3.2 Box-Behnken Deney Tasarımı (BBD)

Elektrooksidasyon yöntemi ile boyar madde giderim verimine etki eden değişkenler ve kullanılan bu değişkenlerin çalışma aralıkları literatürden ve çalışma öncesi yapılan ön deneme çalışmalarından sonra belirlenmiştir. Deneysel tasarımda yüzey yanıt yönteminin (YYY), Box-Behnken metodu kullanılmıştır. Tasarımda 4 faktörün 3 farklı seviyesi ile 9 merkez deney bulunmaktadır. M.M, M.Y. ve A.K-3RN boylarına ait deneysel tasarım matrisleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: M.M, M.Y. ve A.K-3RN boyları için deneysel tasarım matrisi

| | | Değişken 1 | Değişken 2 | Değişken 3 | Değişken 4 |
|-----|-----|------------|---------------------|----------------------------------|------------|
| Std | Run | Akım | Boya Konsantrasyonu | Destek Elektrolit Konsantrasyonu | pH |
| | | (Amper) | (mg/L) | mM | |
| 6 | 1 | 1 | 50 | 10 | 3 |
| 15 | 2 | 5 | 100 | 20 | 3 |
| 23 | 3 | 3 | 50 | 15 | 7 |
| 4 | 4 | 5 | 50 | 20 | 11 |
| 29 | 5 | 3 | 75 | 15 | 7 |
| 20 | 6 | 3 | 75 | 20 | 11 |
| 27 | 7 | 3 | 75 | 15 | 11 |
| 26 | 8 | 1 | 50 | 20 | 11 |
| 21 | 9 | 3 | 75 | 20 | 7 |
| 17 | 10 | 1 | 100 | 20 | 3 |
| 1 | 11 | 1 | 100 | 10 | 3 |
| 14 | 12 | 5 | 50 | 10 | 3 |
| 18 | 13 | 1 | 75 | 15 | 7 |
| 25 | 14 | 3 | 75 | 20 | 11 |
| 24 | 15 | 1 | 50 | 10 | 11 |
| 5 | 16 | 5 | 50 | 20 | 11 |
| 28 | 17 | 5 | 50 | 10 | 11 |
| 8 | 18 | 1 | 50 | 20 | 3 |
| 9 | 19 | 1 | 100 | 20 | 11 |
| 12 | 20 | 3 | 75 | 10 | 7 |
| 16 | 21 | 5 | 100 | 10 | 11 |
| 2 | 22 | 5 | 100 | 10 | 3 |
| 30 | 23 | 5 | 50 | 20 | 3 |

Tablo 3.2 (devam)

| | | Değişken 1 | Değişken 2 | Değişken 3 | Değişken 4 |
|-----|-----|------------|---------------------|----------------------------------|------------|
| Std | Run | Akım | Boya Konsantrasyonu | Destek Elektrolit Konsantrasyonu | pH |
| | | (Amper) | (mg/L) | mM | |
| 10 | 24 | 3 | 75 | 20 | 7 |
| 7 | 25 | 3 | 75 | 15 | 7 |
| 19 | 26 | 3 | 75 | 15 | 7 |
| 22 | 27 | 1 | 100 | 10 | 11 |
| 13 | 28 | 3 | 75 | 15 | 3 |
| 3 | 29 | 5 | 75 | 15 | 7 |
| 11 | 30 | 3 | 75 | 15 | 11 |

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Metilen Mavisi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bu kısımda metilen mavisinin EOP ile giderimi ve bu giderim için gerekli olan enerji tüketimi incelenmiştir. Metilen mavisini boyar maddesinin EOP ile gideriminde deneysel tasarım matrisine göre yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi (R1) ve enerji tüketimi (R2) sonuçları tablo 4.1’te verilmiştir.

Tablo 4.1: Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar (Metilen Mavisi)

| | | Değişken 1 | Değişken 2 | Değişken 3 | Değişken 4 | Response 1 | Response 2 |
|-----|-----|------------|---------------------|----------------------------------|------------|------------|---------------|
| Std | Run | Akım | Boya Konsantrasyonu | Destek Elektrolit Konsantrasyonu | pH | R1 | R2 |
| | | Amper | mg/L | mM NaCl | | Verim (%) | ET (kw*sa/m3) |
| 6 | 1 | 1 | 50 | 10 | 3 | 69,83 | 8,5 |
| 15 | 2 | 5 | 100 | 20 | 3 | 95,14 | 63,5 |
| 23 | 3 | 3 | 50 | 15 | 7 | 86,35 | 36,3 |
| 4 | 4 | 5 | 50 | 20 | 11 | 95,49 | 60 |
| 29 | 5 | 3 | 75 | 15 | 7 | 77,12 | 35,7 |
| 20 | 6 | 3 | 75 | 20 | 11 | 79 | 32,1 |
| 27 | 7 | 3 | 75 | 15 | 11 | 65,9 | 35,4 |
| 26 | 8 | 1 | 50 | 20 | 11 | 61,43 | 6,5 |
| 21 | 9 | 3 | 75 | 20 | 7 | 89,13 | 34,5 |
| 17 | 10 | 1 | 100 | 20 | 3 | 45,39 | 6,3 |
| 1 | 11 | 1 | 100 | 10 | 3 | 37,56 | 8,4 |
| 14 | 12 | 5 | 50 | 10 | 3 | 96,34 | 80,9 |
| 18 | 13 | 1 | 75 | 15 | 7 | 57,59 | 6,8 |
| 25 | 14 | 3 | 75 | 20 | 11 | 79,62 | 32,4 |
| 24 | 15 | 1 | 50 | 10 | 11 | 62,19 | 9 |
| 5 | 16 | 5 | 50 | 20 | 11 | 98,35 | 59 |
| 28 | 17 | 5 | 50 | 10 | 11 | 94,07 | 81 |
| 8 | 18 | 1 | 50 | 20 | 3 | 68,3 | 5,1 |
| 9 | 19 | 1 | 100 | 20 | 11 | 48,15 | 6,9 |
| 12 | 20 | 3 | 75 | 10 | 7 | 76,22 | 43,2 |
| 16 | 21 | 5 | 100 | 10 | 11 | 89,68 | 79 |
| 2 | 22 | 5 | 100 | 10 | 3 | 88,45 | 83 |
| 30 | 23 | 5 | 50 | 20 | 3 | 99,63 | 63,5 |
| 10 | 24 | 3 | 75 | 20 | 7 | 84,42 | 34,8 |
| 7 | 25 | 3 | 75 | 15 | 7 | 82,32 | 37,5 |

Tablo 4.1 (devam)

| | | Değişken 1 | Değişken 2 | Değişken 3 | Değişken 4 | Response 1 | Response 2 |
|-----|-----|------------|---------------------|----------------------------------|------------|------------|---------------|
| Std | Run | Akım | Boya Konsantrasyonu | Destek Elektrolit Konsantrasyonu | pH | R1 | R2 |
| | | Amper | mg/L | mM NaCl | | Verim (%) | ET (kw*sa/m3) |
| 19 | 26 | 3 | 75 | 15 | 7 | 77,12 | 35,7 |
| 22 | 27 | 1 | 100 | 10 | 11 | 46,42 | 8,6 |
| 13 | 28 | 3 | 75 | 15 | 3 | 79,3 | 38,1 |
| 3 | 29 | 5 | 75 | 15 | 7 | 96,92 | 72 |
| 11 | 30 | 3 | 75 | 15 | 11 | 70,01 | 36 |

Tablo 4.1’de verilen bulgular BBD ile optimize edildiğinde, boyar madde giderimi ve enerji tüketimi için yapılabilecek tanımlamanın kuadratik model olduğu görülmektedir. Verim ve tüketim yapılan model uygunsuzluğu test sonuçları Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’te verilmiştir.

Tablo 4.2: Metilen mavisi giderimi için model uygunsuzluğu testi

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|-----------------------|-----------------|----------|--------------------|-------------|---------------|-----------------|
| Doğrusal | 750,92 | 19 | 39,52 | 5,67 | 0,0200 | |
| İki Faktör Etkileşimi | 354,33 | 13 | 27,26 | 3,91 | 0,0520 | |
| Kuadratik | 129,86 | 9 | 14,43 | 2,07 | 0,1943 | Önerilen |
| Kübik | 0,0000 | 0 | | | | Aliased |
| Saf Hata | 41,85 | 6 | 6,97 | | | |

Tablo 4.3: Metilen mavisi giderimindeki enerji tüketimi için model uygunsuzluğu testi

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|-----------------------|-----------------|----------|--------------------|-------------|---------------|-----------------|
| Doğrusal | 347,95 | 19 | 18,31 | 37,50 | 0,0001 | |
| İki Faktör Etkileşimi | 51,55 | 13 | 3,97 | 8,12 | 0,0086 | |
| Kuadratik | 12,44 | 9 | 1,38 | 2,83 | 0,1092 | Önerilen |
| Kübik | 0,0000 | 0 | | | | Aliased |
| Saf Hata | 2,93 | 6 | 0,4883 | | | |

Boyar madde giderimi ve enerji tüketimlerinin tahmini için ortaya konulan kuadratik modelde kullanılan her bir terimin model üzerindeki etkisi ANOVA ile belirlenmiştir. ANOVA Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’da verilmiştir.

Tablo 4.4: Metilen mavisi giderimi için yapılan ANOVA testi sonuçları

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|------------------------------------|-----------------|----|--------------------|----------|----------|----------------|
| Model | 8610,57 | 14 | 615,04 | 53,73 | < 0.0001 | önemli |
| A-Akım | 6624,90 | 1 | 6624,90 | 578,72 | < 0.0001 | |
| B-Başlangıç Boya Konsantrasyonu | 527,81 | 1 | 527,81 | 46,11 | < 0.0001 | |
| C-Destek Elektrolit Konsantrasyonu | 112,25 | 1 | 112,25 | 9,81 | 0,0069 | |
| D-pH | 10,97 | 1 | 10,97 | 0,9580 | 0,3432 | |
| AB | 263,66 | 1 | 263,66 | 23,03 | 0,0002 | |
| AC | 15,42 | 1 | 15,42 | 1,35 | 0,2640 | |
| AD | 1,21 | 1 | 1,21 | 0,1056 | 0,7497 | |
| BC | 26,45 | 1 | 26,45 | 2,31 | 0,1493 | |
| BD | 72,30 | 1 | 72,30 | 6,32 | 0,0239 | |
| CD | 0,0229 | 1 | 0,0229 | 0,0020 | 0,9649 | |
| A ² | 10,01 | 1 | 10,01 | 0,8743 | 0,3646 | |
| B ² | 0,5593 | 1 | 0,5593 | 0,0489 | 0,8280 | |
| C ² | 56,42 | 1 | 56,42 | 4,93 | 0,0422 | |
| D ² | 143,43 | 1 | 143,43 | 12,53 | 0,0030 | |
| Kalıntı | 171,71 | 15 | 11,45 | | | |
| <i>Model Uyumsuzluğu</i> | 129,86 | 9 | 14,43 | 2,07 | 0,1943 | <i>önemsiz</i> |
| Saf Hata | 41,85 | 6 | 6,97 | | | |
| Toplam | 8782,28 | 29 | | | | |

*Seçilen modelde önemsiz uyumsuzluk olmalıdır.

Tablo 4.5: Metilen mavisi giderimindeki enerji tüketimi için yapılan ANOVA testi sonuçları

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|------------------------------------|-----------------|----|--------------------|----------|----------|---------------|
| Model | 19373,70 | 14 | 1383,84 | 1350,85 | < 0.0001 | önemli |
| A-Akım | 16870,48 | 1 | 16870,48 | 16468,36 | < 0.0001 | |
| B-Başlangıç Boya Konsantrasyonu | 0,1654 | 1 | 0,1654 | 0,1614 | 0,6935 | |
| C-Destek Elektrolit Konsantrasyonu | 500,52 | 1 | 500,52 | 488,59 | < 0.0001 | |

Tablo 4.5 (devam)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|--------------------------|-----------------|----|--------------------|----------|----------|----------------|
| D-pH | 7,61 | 1 | 7,61 | 7,43 | 0,0157 | |
| AB | 0,0017 | 1 | 0,0017 | 0,0017 | 0,9679 | |
| AC | 262,30 | 1 | 262,30 | 256,05 | < 0.0001 | |
| AD | 11,84 | 1 | 11,84 | 11,56 | 0,0040 | |
| BC | 0,5437 | 1 | 0,5437 | 0,5307 | 0,4775 | |
| BD | 0,8705 | 1 | 0,8705 | 0,8498 | 0,3712 | |
| CD | 0,4937 | 1 | 0,4937 | 0,4819 | 0,4982 | |
| A ² | 11,31 | 1 | 11,31 | 11,04 | 0,0046 | |
| B ² | 2,64 | 1 | 2,64 | 2,58 | 0,1293 | |
| C ² | 14,16 | 1 | 14,16 | 13,83 | 0,0021 | |
| D ² | 0,9948 | 1 | 0,9948 | 0,9711 | 0,3400 | |
| Kalıntı | 15,37 | 15 | 1,02 | | | |
| <i>Model Uyumsuzluğu</i> | 12,44 | 9 | 1,38 | 2,83 | 0,1092 | <i>önemsiz</i> |
| Saf Hata | 2,93 | 6 | 0,4883 | | | |
| Toplam | 19389,07 | 29 | | | | |

*Seçilen modelde önemsiz uyumsuzluk olmalıdır.

Yapılan ANOVA testlerinde boyar madde arıtma verimini ve enerji tüketimini tahmin etmek amacıyla oluşturulmuş bu model ele alındığında %0.01'den daha küçük ihtimalle modelin dışında sonuçlar çıkacağı görülmüştür.

Boya giderim verimi ve enerji tüketimi için oluşturulmuş olan modellerde ele alınan her parametrenin önem derecesi, Tablo 4.4'de ve Tablo 4.5'de verilen F değerleri ve p>F değerleri ile belirlenmektedir. Tablolar dikkatli incelenirse yüksek akımın, daha sonrasında başlangıç boya konsantrasyonunun diğer değişkenlerden daha fazla etkili olduğu, enerji tüketimi için bakıldığında ise akım ve DEK'in diğer parametrelere göre daha etkili olduğu görülmektedir.

Boyar madde giderim verimi üzerine tahminde bulunmak için BBD tarafından oluşturulup verilen formüllerde reel değişkenler için eşitlik 4.1'deki gibi, kodlanmış değişkenler için tavsiye edilen değişkenler için eşitlik 4.2'deki gibi gösterilebilir. Enerji tüketimi üzerine tahminde bulunmak için ise aynı programda oluşturulan gerçek ve kodlanmış değişkenler için eşitlik 4.3 ve 4.4'deki gibi ifade edilebilir.

Eşitliklerdeki değişkenler *A*, *B*, *C* ve *D* sırası ile akım, başlangıç boya konsantrasyonu, DEK ve pH'ı ifade etmektedir.

$$\begin{aligned}
\text{Giderim Verimi Gerçek Değişkenler İçin Eşitlik} = & 128,06845 * A + 4,63477 * B - \\
& 0,969166 * C - 5,47430 * D + 3,55425 * AB + 0,087487 * AC + 0,103134 * AD + \\
& 0,036104 * BC + 0,011085 * BD + 0,022906 * CD + 0,001915 * A^2 - 0,495122 * B^2 + \\
& 0,000881 * C^2 + 0,160711 * D^2 - 0,400363
\end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned}
\text{Giderim Verimi Kodlanmış Değişkenler İçin Eşitlik} = & 78,87 * A + 20,05 * B - \\
& 6,20 * C - 2,51 * D - 0,7833 * AB + 4,37 * AC + 1,03 * AD + 0,2888 * BC + 1,39 * BD + \\
& 2,29 * CD + 0,0383 * A^2 - 1,98 * B^2 + 0,5504 * C^2 + 4,02 * D^2 - 6,41
\end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned}
\text{Giderimdeki Enerji Tüketimi Gerçek Değişkenler İçin Eşitlik} = & -5,79672 * A + \\
& 19,99483 * B + 0,284464 * C - 2,25462 * D + 0,964578 * AB + 0,000223 * AC - \\
& 0,425398 * AD - 0,112997 * BC + 0,001589 * BD - 0,002514 * CD - 0,008891 * \\
& A^2 + 0,526440 * B^2 - 0,001913 * C^2 + 0,080518 * D^2 - 0,033343
\end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned}
\text{Giderimdeki Enerji Tüketimi Kodlanmış Değişkenler İçin Eşitlik} = & 36,98 * A + \\
& 32,00 * B + 0,1097 * C - 5,29 * D - 0,6523 * AB + 0,0111 * AC - 4,25 * AD - \\
& 0,9040 * BC + 0,1986 * BD - 0,2514 * CD - 0,1778 * A^2 + 2,11 * B^2 - 1,20 * \\
& C^2 + 2,01 * D^2 - 0,5335
\end{aligned} \quad (4.4)$$

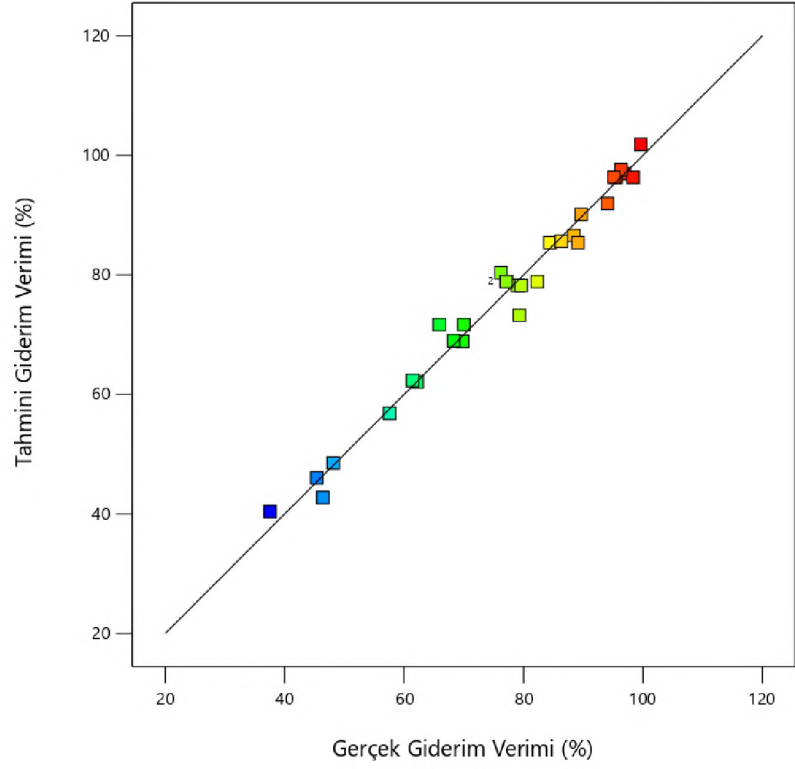
Yukarıdaki verilen eşitlik 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 kullanılarak hesaplanan tahmini değerler ile gerçek değerlerin kıyaslanması giderim verimi için Şekil 4.1’de enerji tüketimi için ise Şekil 4.2’te gösterilmiştir.

Giderim Verimi

Color points by value of

Giderim Verimi:

37,56  99,63



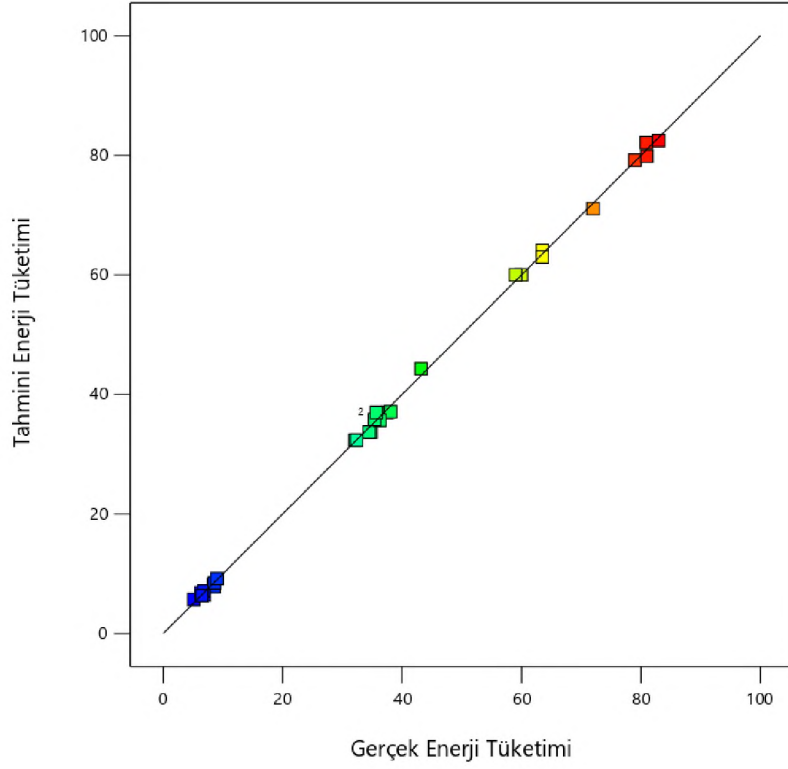
Şekil 4.1: Metilen mavisi boyar maddesi giderimi için deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Enerji Tüketimi

Color points by value of

Enerji Tüketimi:

5,1  83



Şekil 4.2: Metilen mavisi boyar maddesi giderimi için sarf edilen enerjinin deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde elde edilen tahmini değerler ile gerçek değerler örtüşmektedir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak renk giderim verimi ve enerji tüketimi ile ilgili tavsiye edilen modelin uygunluğunun analiz edilmesi için BBD ile belirlenmiş Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 de verilen kuadratik modelin uygululuğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel sonuçlar değerlendirilmelidir.

Tablo 4.6: Boyar madde giderimi için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Metilen Mavisi)

| | | | |
|---|--------|---|---------|
| Std. Dev. | 3,38 | R² (Belirtme Katsayısı) | 0,9804 |
| Mean | 76,58 | R²_{Adj} (Düzeltilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9622 |
| C.V (%) (Varyasyon Katsayısı) | 4,42 | R²_{Pred} (Tahmin Edilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9243 |
| PRESS (Tahmini Kalıntı Hata Kareler Toplamı) | 665,01 | Adeq Precision (Yeterli Hassasiyet) | 25,6810 |

Tablo 4.7: Boyar madde gideriminde tüketilen enerji için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Metilen Mavisi)

| | | | |
|---|-------|---|----------|
| Std. Dev. | 1,01 | R² (Belirtme Katsayısı) | 0,9992 |
| Mean | 37,99 | R²_{Adj} (Düzeltilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9985 |
| C.V (%) (Varyasyon Katsayısı) | 2,66 | R²_{Pred} (Tahmin Edilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9958 |
| PRESS (Tahmini Kalıntı Hata Kareler Toplamı) | 81,61 | Adeq Precision (Yeterli Hassasiyet) | 107,2405 |

Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'ye bakıldığında R² değerlerinin sırası ile 0,9804 ve 0,9992 olması, bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler üzerinde meydana gelen etkilerin ve değişimlerin Tablo 4.6 ' da %98, Tablo 4.7' de %99' un üzerinde olduğunu açıklamaktadır.

Her iki tabloda da hesaplanan R²_{adj} değerlerine bakıldığında R² değerleri ile yakın oldukları görülmektedir bu oranlar Tablo4.6'da %1.85 ve Tablo4.7'de %0,99 dur. Bu oranların düşük çıkması ortaya konulan model sonucunda tahmini olarak hesaplanmış verimlerin ve tüketimlerin, yapılan deneyler sonucu elde edilen gerçek verileri çok iyi şekilde yansıttığı görülmektedir.

Tablo 4.6'da C.V (%) değerinin 4.42, Tablo 4.7'de 2.66 olması standart sapmaların ortalamaya göre çok düşük bir değerde değiştiğini, giderim verimi ve enerji tüketimi için oluşturulan modellerin uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'ye bakıldığında, R²_{adj} ve R²_{pred} değerleri arasındaki farkın 0,2'den az olması, oluşturulacak modelin en iyi şekilde tayin edilmesi sırasında hesaplanan en küçük PRESS değerlerinin 4'ün üzerinde olması giderim verimi ve enerji tüketimi için oluşturulan modellerin güvenilir şekilde kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Elde edilen veriler sonucunda, ortaya konulan modelin ve bu modelin elde edilmesi sırasında kullanılan akım, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve destek elektrolit konsantrasyonu gibi bağımsız değişkenlerin ve bu değişkenlerin analizlerde kullanılan minimum, orta ve maksimum değerlerinin dikkate alınması kaydı ile giderim verimi ve enerji tüketimi tahmini amacı ile kullanılabilir olduğu kanısına ulaşılmıştır.

Analizlerde kullanılan bağımsız değişkenlerin giderim verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

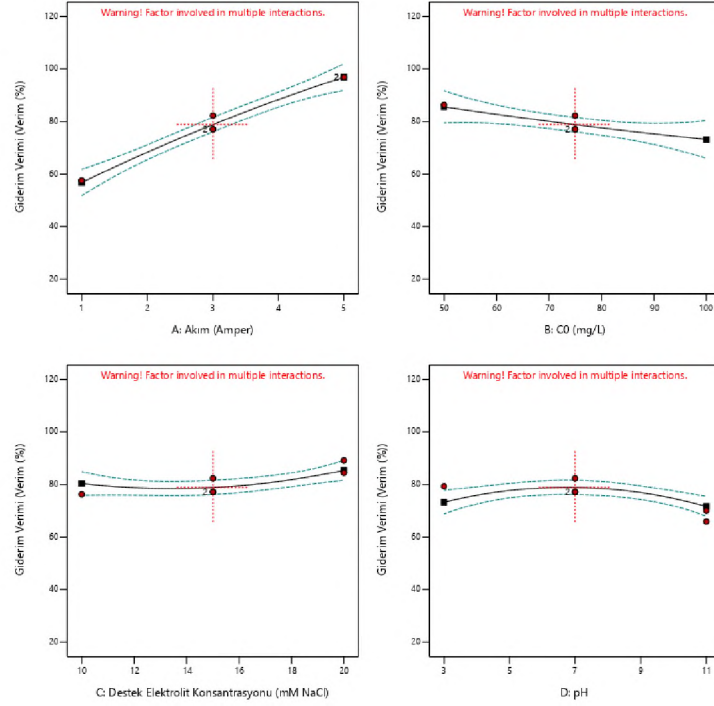
Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim %)

● Design Points
- - - 95% CI Bands

Actual Factors

A = 3
B = 75
C = 15
D = 7



Şekil 4.3: Her bir değişkenin tekil olarak boyar madde giderim verimine olan etkileri (Metilen Mavisi)

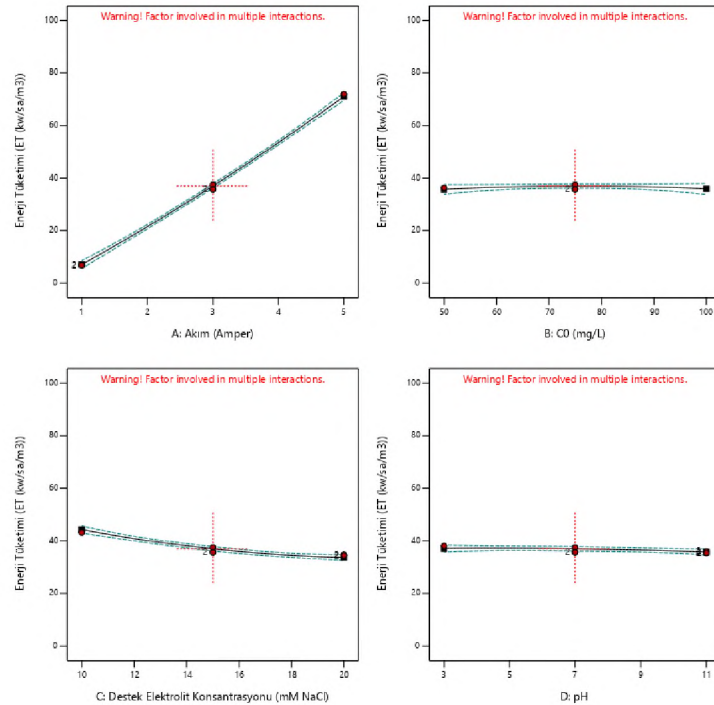
Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw/sa/m3))

● Design Points
- - - 95% CI Bands

Actual Factors

A = 3
B = 75
C = 15
D = 7



Şekil 4.4: Her bir değişkenin tekil olarak enerji tüketimine olan etkileri (Metilen Mavisi)

4.1.1 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim (%))

● Design Points

37,56 99,63

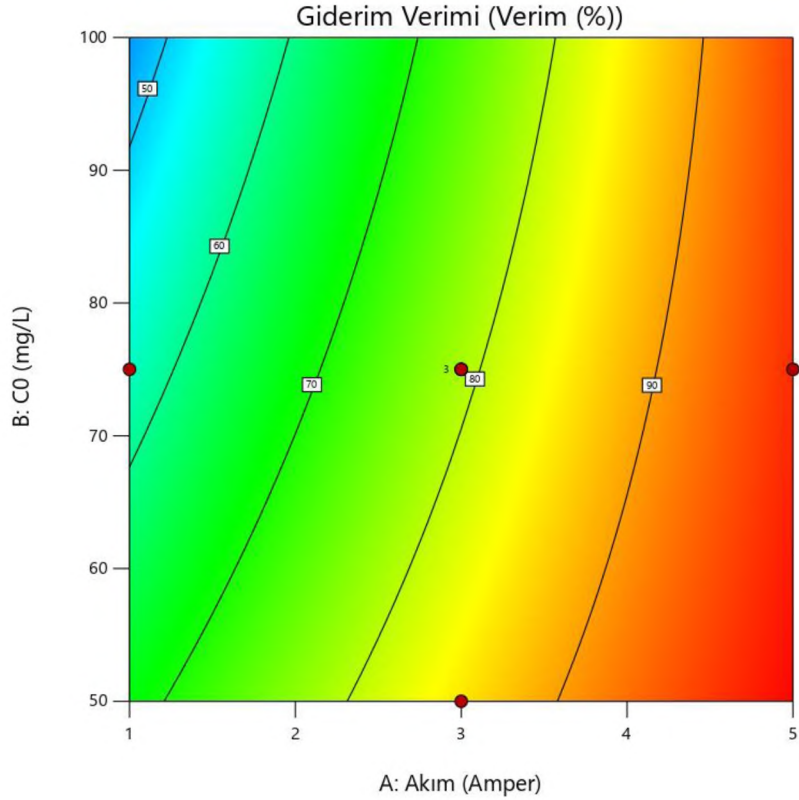
X1 = A

X2 = B

Actual Factors

C = 15

D = 7



Şekil 4.5: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da pH'ın 7, DEK' in 15 mM olması durumundaki akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun metilen mavisi giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılması Akımın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile verimde meydana gelen düşüşün sebebi; sistemdeki elektrotlar üzerine yoğun şekilde boya moleküllerinin adsorbe olması ve elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonu düşürerek hidroksil radikallerin üremesini engelleyecektir. Bu olay, sonrasında anot ve katot yüzeyinin boya partikülleri ile kaplanmasına neden olabilir ve bu sebepten anot ve katodun oksidasyon performansı azalabilmektedir [84, 85]. Akım 1 A ve başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L olduğunda verim %50'nin altında iken Akım 5 A' ya çıkartılıp başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L' ye düşürüldüğünde giderim verimi %90'ın üzerine ulaşmıştır. Verimde meydana gelen artışın sebebi; yüksek akım yoğunluğu sonucu meydana gelen $\bullet\text{OH}$ 'ın ortamda çoğalması ve aynı zamanda

doğrudan oksidasyon sonucu M.M boyar maddesinin boya moleküllerinden anota olan enerji transferini daha hızlı hale getirmesidir [86].

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

37,56  99,63

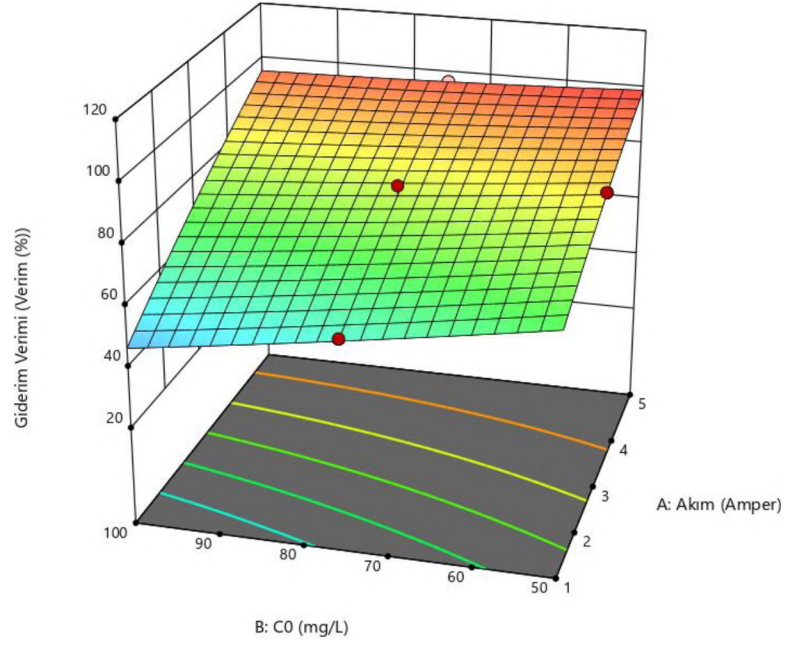
X1 = A

X2 = B

Actual Factors

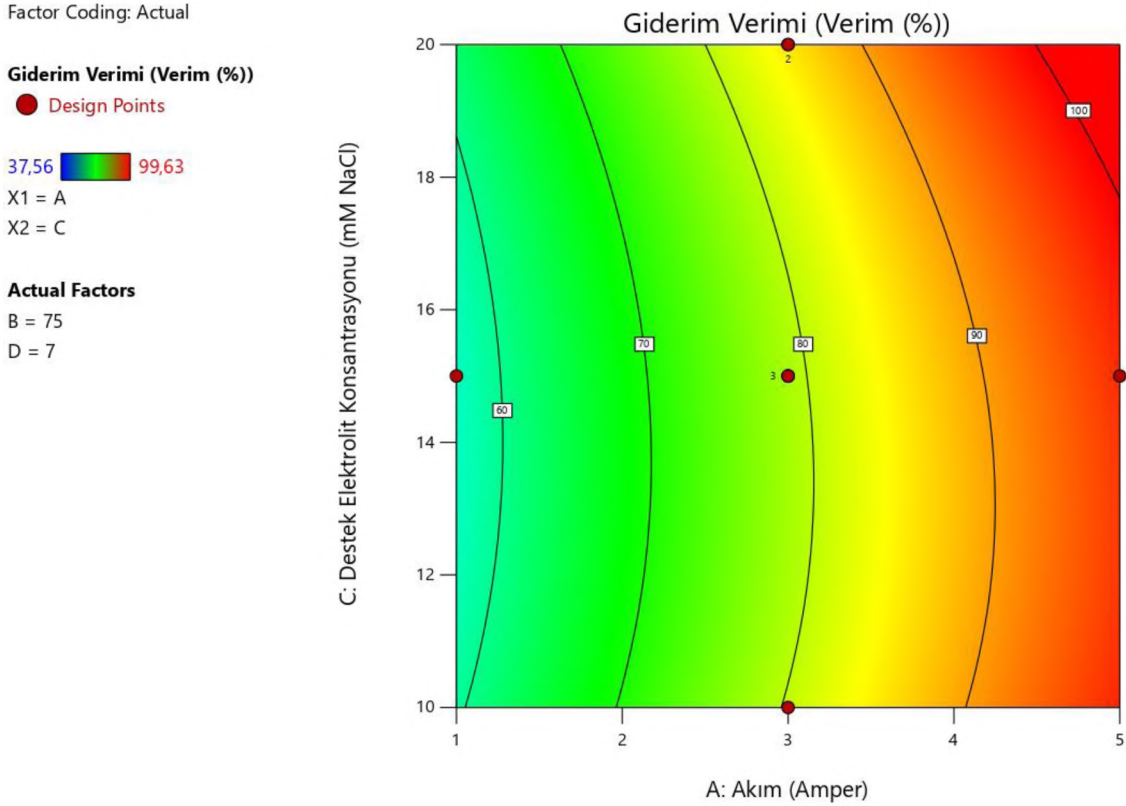
C = 15

D = 7



Şekil 4.6: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi üzerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.2 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.7: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de pH’ın 7 başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve DEK’in boya madde giderim verime olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında başlangıç boya konsantrasyonunun ve Akımın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Akım 1 A ve DEK’in 10 mM olduğunda verim %60’ın altında iken Akım 5 A, DEK 20 mM’ ye çıkarıldığında giderim verimi %95’in üzerine ulaşmıştır. Burada EOP’de iletkenliğin önemi de görülmektedir. Ortamda NaCl konsantrasyonunun artmasıyla M.M boyasının oksidasyonunda meydana gelen artış, dolaylı oksidasyonu gerçekleştirecek olan oksidantlardaki artışa ve anot yüzeyinde doğrudan enerji transferi gerçekleşmesine bağlanabilir. Destek elektrolit konsantrasyonunun artırılması, reaksiyonun gerçekleştiği prosesin iletkenliğini ve bunun sonucunda M.M ile hazırlanan sentetik atıksuyun direncini ve hücre voltajını azalttığı bulunmuştur [87, 88].

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim %)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

37,56  99,63

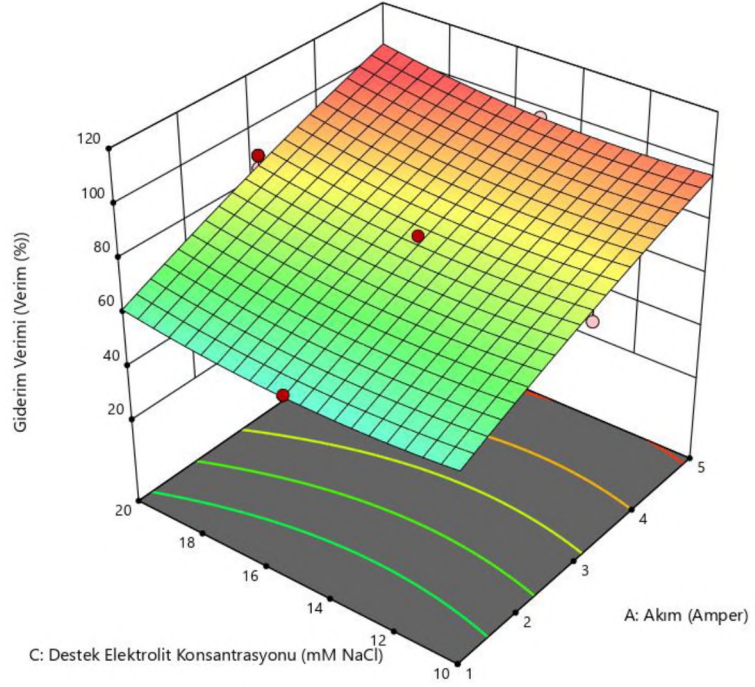
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

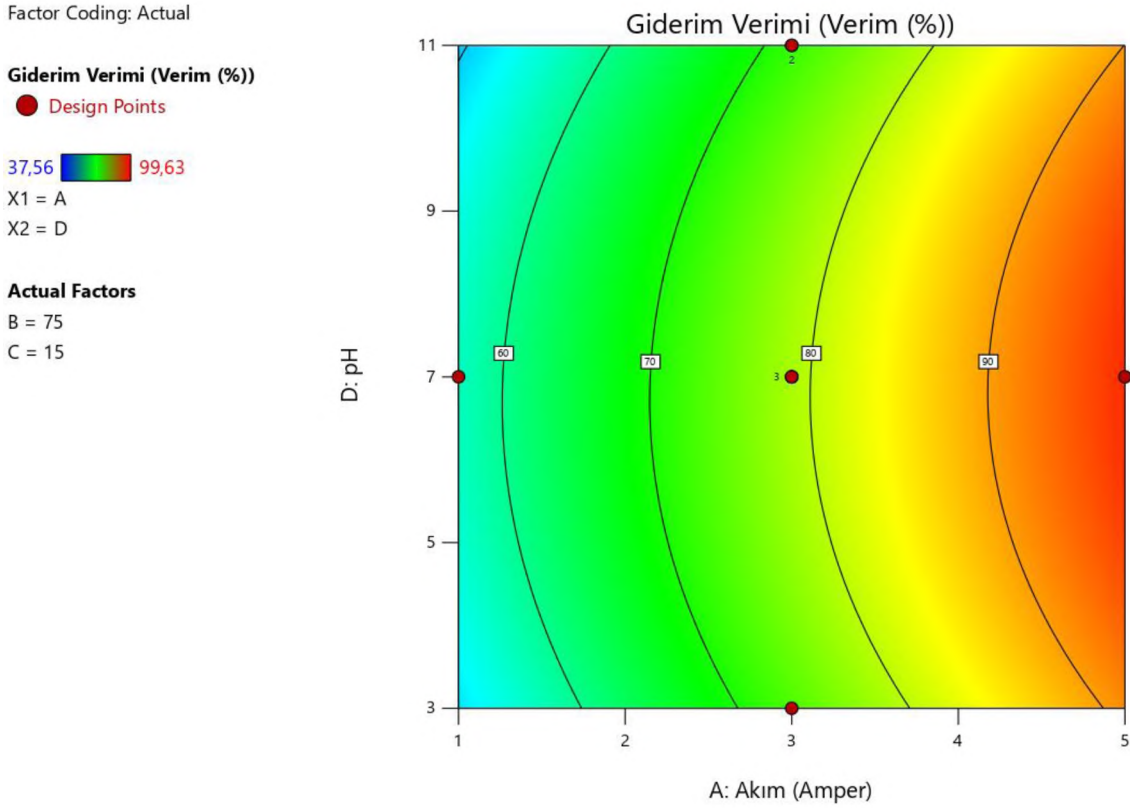
B = 75

D = 7



Şekil 4.8: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.3 Akım ve pH'nın Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.9: Akım ve pH'nın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da DEK'in 15 mM, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve pH'nın boyar madde giderim verime olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'nın nötr (5-7) seviyelerine doğru hareket etmesi ve A'nın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Akım 1 A ve pH 3 ya da 11 olduğunda verim %60'nin altında iken Akım 5 A, pH 7'ye ayarlandığında giderim veriminde %90 ve üzerine daha çabuk ulaşmıştır. Araştırmacıların bazıları, elektrokimyasal bozunmanın düşük pH'lı çözeltilerde daha verimli olacağına dikkat çekmiştir. Ancak bu süreçte kullanılan DET'in yapısı ve kullanılan organik bileşikler pH'nın etkisinde farklılık gösterebilir [89]. Ortaya çıkan sonuçlar, birçok araştırmacının da bahsettiği gibi, elektrooksidasyonun düşük pH'lar da renk giderimi için daha etkili olduğunu yansıtmaktadır. Bunun sebebi ise kloro aktif türlerin ve hidroksil radikallerinin üremesi olabilir. EOP'ta verime etki eden aktif klor çeşitlerinin etkili olduğu pH aralıkları değişkenlik gösterir. Zhang ve ark. yaptığı çalışmalarda nötre yakın bazik pH değeri daha baskındır [90]. Fakat hipokloröz asitin standart indirgeme potansiyeli hipoklorit iyonundan daha büyük olduğundan [91], düşük

pH'da klorür iyonu bulunmasında elektrokimyasal işlemler sonucu elde edilen oksidasyon verileri genel olarak alkali şartlarda olduğundan dolayı daha verimlidir. Bu durum neticesinde düşük pH da olan çözeltide M.M boyar maddesinin giderim verimi artmamış aksine düşüş göstermiştir. Çok düşük pH'da ki M.M veya oluşan ara ürünler anotun büyük bir alanını kaplayarak çözünmeyen bir tabaka meydana getirip pasivizasyona sebebiyet verebilir. M.M düşük pH'da iyonlaşmaz, bu sebeple kütle transferi azalır buda asidik ortamda verimin düşük nötre yakın seviyelerde daha iyi sonuçlar ortaya koyacağını göstermektedir [86].

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

37,56  99,63

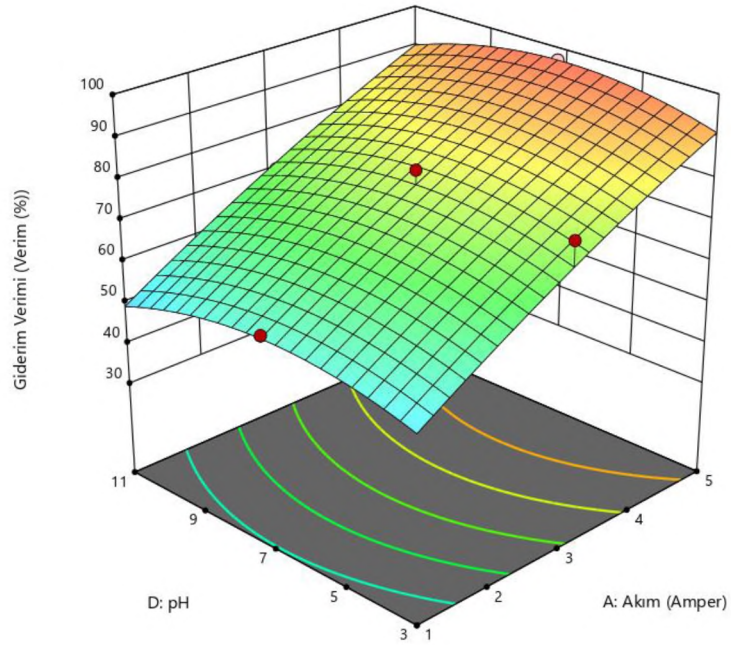
X1 = A

X2 = D

Actual Factors

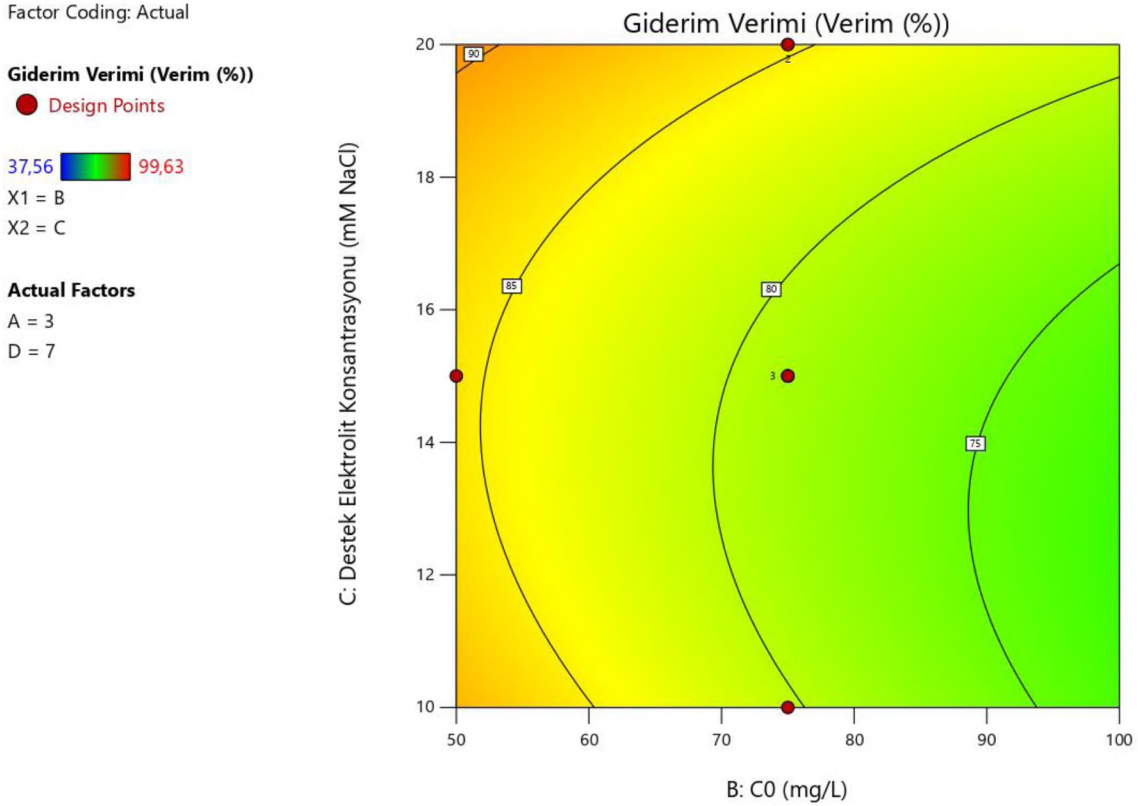
B = 75

C = 15



Şekil 4.10: Akım ve pH'in M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.4 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.11: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de akımın 3 A, pH’ın 7 olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve DEK’ in boyar madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK’in artırılmasının ve başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılmasının verimi artırdığı görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L, DEK 10 mM iken verim %75 ve altında seyrederken başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L ye düşürülüp DEK 20 mM’a çıkarıldığında verimin %85’in üzerine ulaştığı görülmüştür. Daha önceki Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de görüldüğü gibi iletkenliğin EOP üzerindeki olumlu etkisi bir kez daha görülmüştür. İlgili ANOVA tablosu incelendiğinde her DEK’in etkisinin sınırlılığı olduğu bir süre boyunca giderime etki ettiği görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda DEK - zaman grafikleri incelendiğinde grafiğin bir süre sonra sabit seyrettiği görülmüştür [92].

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim %)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

37,56  99,63

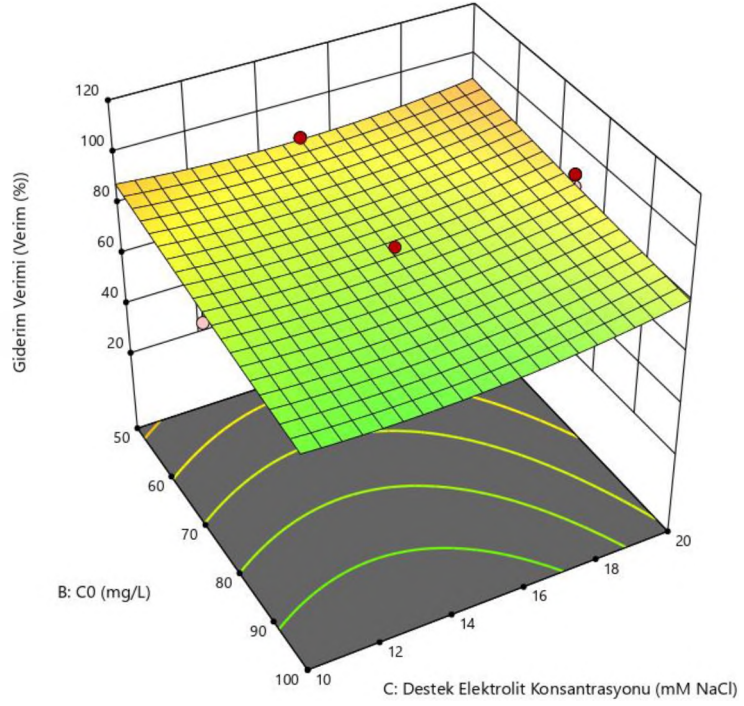
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

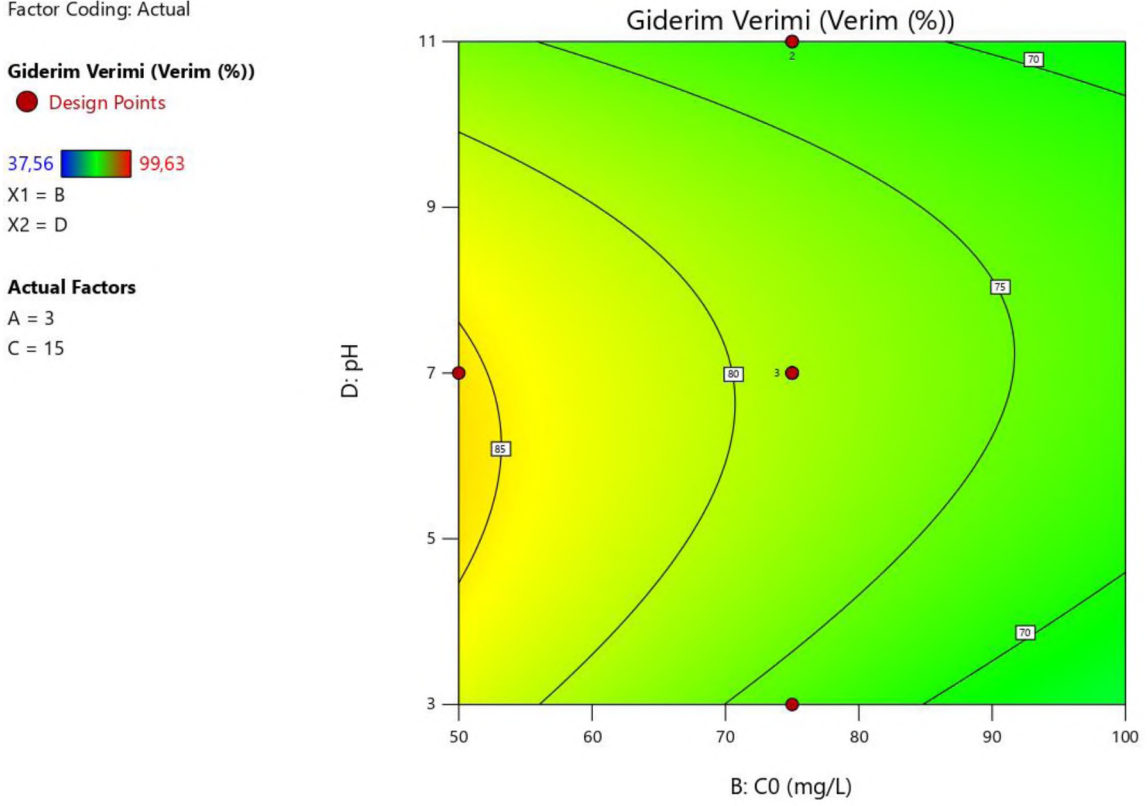
A = 3

D = 7



Şekil 4.12: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.5 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'nin Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.13: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'nin M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de akımın 3 A, DEK' in 15mM olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'nin boyar madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'nin nötr (7) seviyelerine doğru hareket etmesi ve başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılmasının verimi olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 3 veya 11 iken verimin %70 in altında seyrettiği başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L ye düşürülüp pH 5-7 seviyelerine ayarlandığında verimin %85'in üzerine ulaştığı görülmektedir. Kullanılan boyar maddenin katyonik boya olması ve bazik özellikte olması düşük pH da çalışıldığında verime olumlu yönde etkileyeceğini göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek pH değerlerinde tepkime ortamındaki hidroksil radikallerini süpürücü etkiye sahip karbonat ve bikarbonat anyonlarındaki artış da boya gideriminde düşüşe neden olabilmektedir [93].

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

37,56  99,63

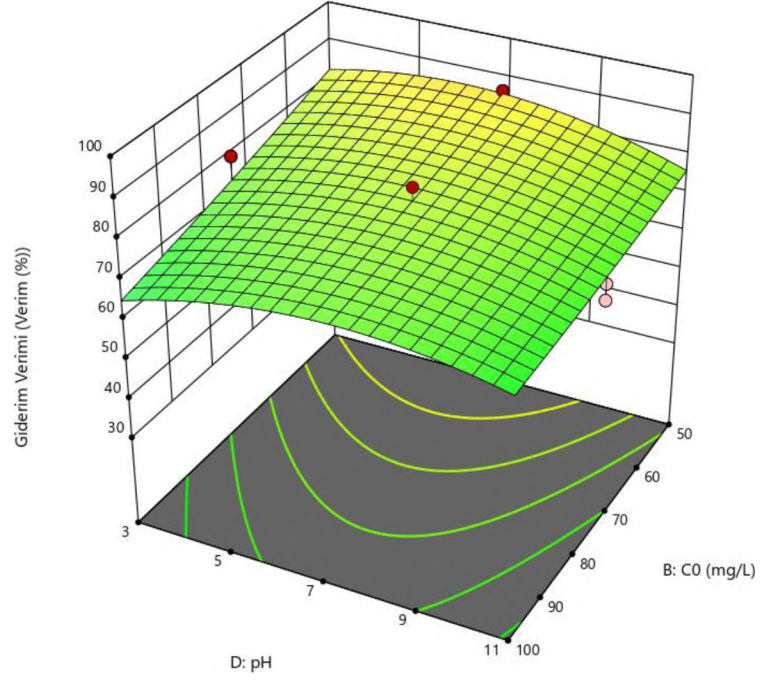
X1 = B

X2 = D

Actual Factors

A = 3

C = 15



Şekil 4.14: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.1.6 pH ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi Üzerindeki Etkisi

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim (%))

● Design Points

37,56 99,63

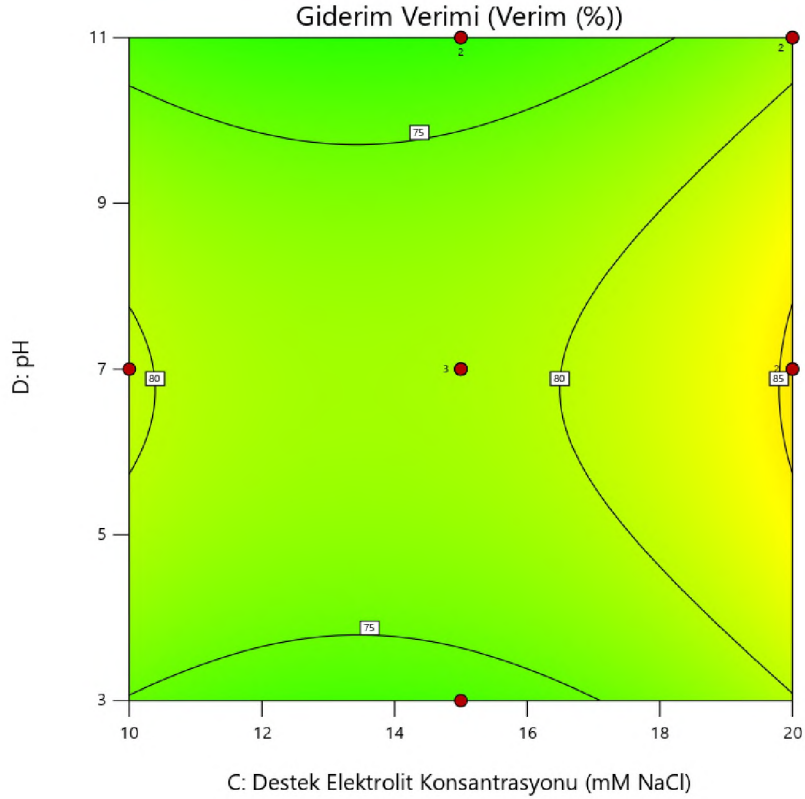
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

A = 3

B = 75



Şekil 4.15: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'nin M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da akımın 3 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki DEK' in ve pH'nin boya madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'nin en düşük ve en yüksek olduğu noktalarda, DEK'in ise 10 mM ve 18 mM, ortalama 15 mM da etkili olduğu verimin ise %75'e ulaştığı görülmüştür. Diğer yandan nötr seviyelerini incelediğimizde düşük DEK' te verimin %10 kadar arttığı görülmektedir. En yüksek giderim veriminin sağlandığı durumlar ise nötr seviyelerinde ki pH ve yüksek DEK'tir. İletkenliğin artırılmasının ve pH'nin nötr seviyelerine doğru hareket etmesi verime diğer şartlardan daha fazla etki etmiştir. DEK ve pH grafiklerini incelediğimizde farklı koşullardaki giderimler dikkat çekmektedir. Bunun sebebi ise Tablo 4.4'de verilen ANOVA tablosunun F değerleri sütunu incelendiğinde görülecek olan pH ve DEK'in verime etkisinin sınırlı olmasıdır daha önceki grafiklerde ve yapılan çalışmalar da burada oluşan grafiği desteklemektedir [92, 93].

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim %)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

37,56  99,63

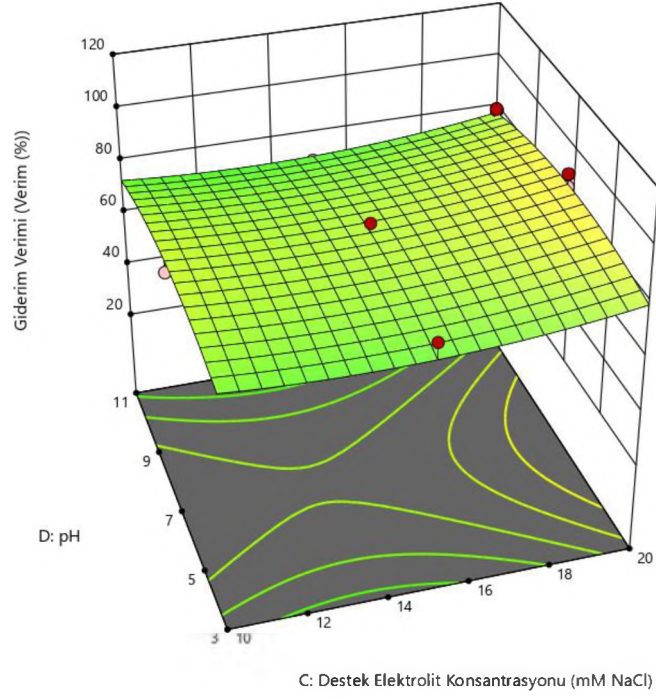
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

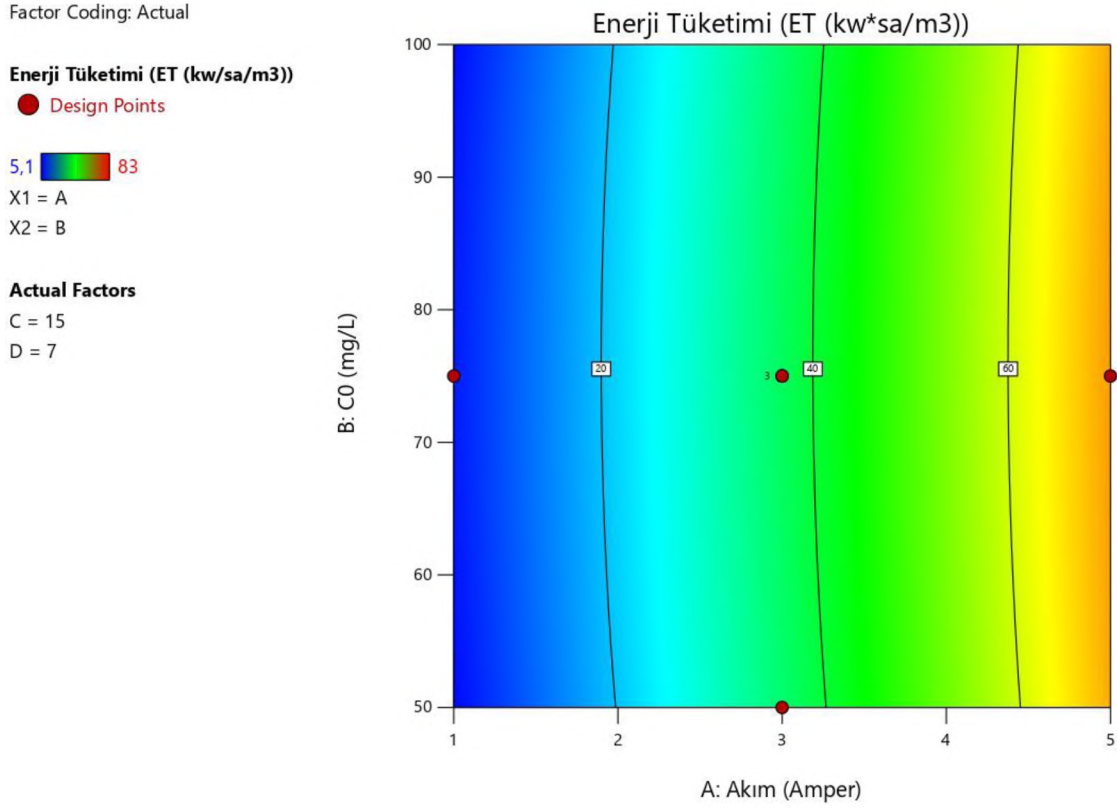
A = 3

B = 75



Şekil 4.16: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.M giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.7 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi İçin Gereklİ Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.17: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de pH’ın 7 DEK’in 15 mM olması durumundaki akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun boyar madde giderim için gerekli olan enerji tüketimine etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında A’nın artırılması durumunda enerji tüketiminin arttığı, başlangıç boya konsantrasyonunun ise çok bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonunun enerji tüketimine sınırlı şekilde etki ettiği Tablo 4.5’te verilen ANOVA testi F değerleri kısmında da görülmektedir. Akım 1 A ve olduğunda enerji tüketimi 20 kW*sa/m³’ün altında iken Akım 5 A’ya çıkartıldığında enerji tüketimi 60 kW*sa/m³’ün üzerine ulaşmıştır. Akımın artırılması verimi olumlu yönde etkilese de enerji tüketimini olumsuz etkilemiştir. Erkmən ve ark. Yüksek başlangıç boya konsantrasyonu ve yüksek akımda oksidasyon sonucu oluşan gaz ve boya partiküllerinin elektrotların yüzeyinde organik kirletici özelliği gösterdiği, anyonlu elektrolitlerin belirli bir yoğunluktan sonra elektrotlar üzerinde pasifizasyona sebep olup enerji tüketimini arttığını belirtmiştir [94].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

5,1  83

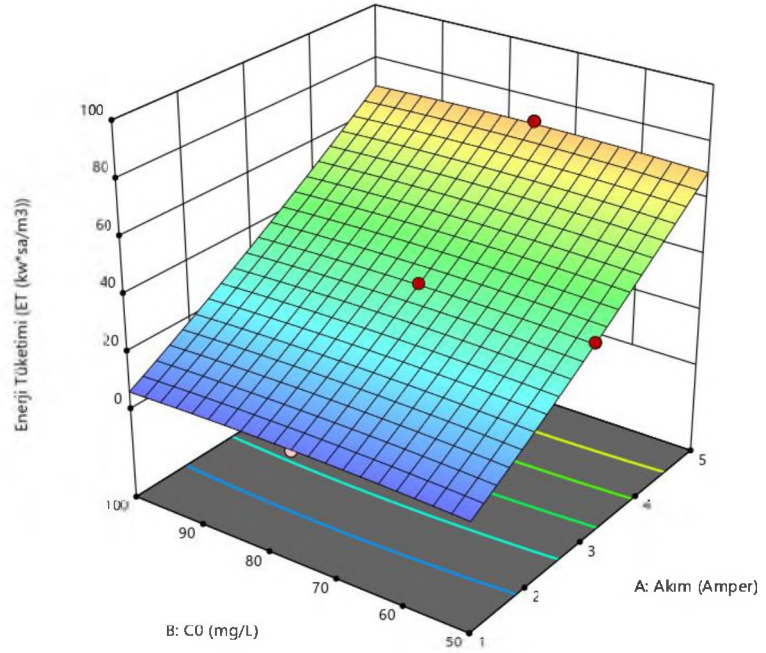
X1 = A

X2 = B

Actual Factors

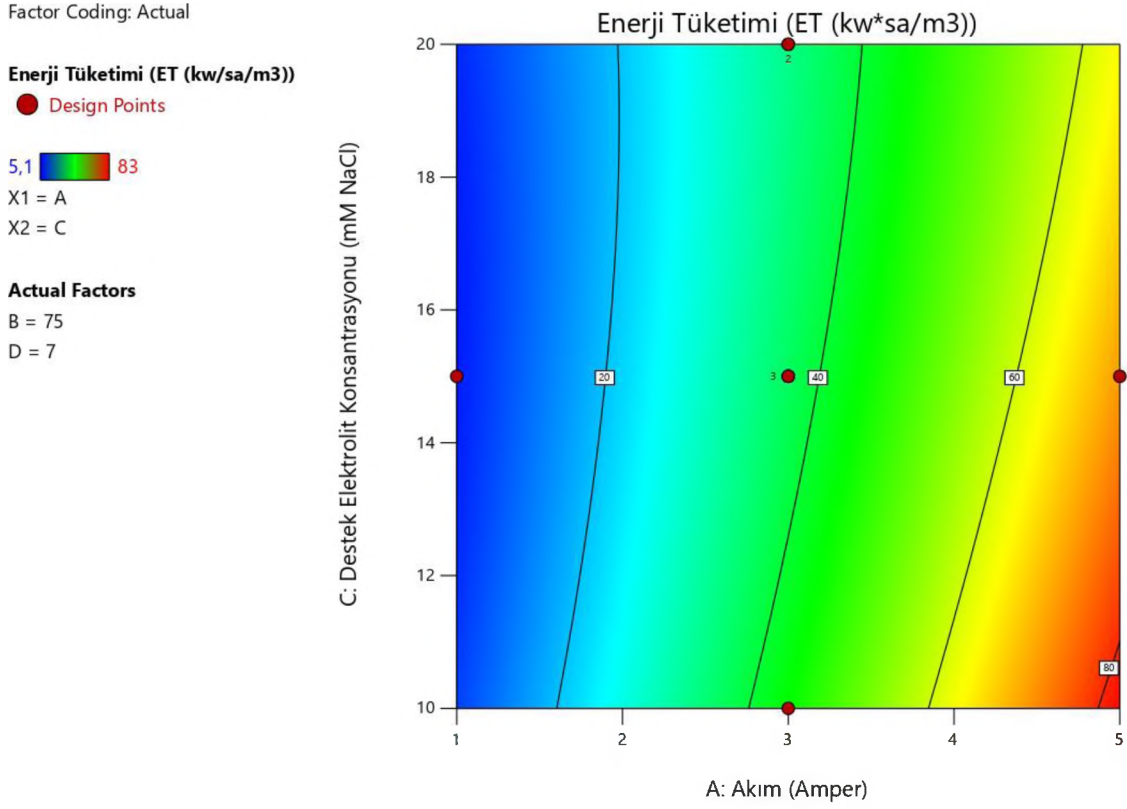
C = 15

D = 7



Şekil 4.18: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunu M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.1.8 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi İçin Gereklİ Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.19: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de pH’ın 7 başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve DEK’in boya madde giderimi için gerekli olan enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK’in artırılması ve A’nın azaltılması durumunda enerji tüketiminin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Yüksek DEK’te ve düşük akımda enerji tüketimi 20 kW*sa/m³ ün altındadır. Bilindiği üzere EOP iletkenliğe ve enerjiye dayalı bir sistemdir bu sebepten dolayı iletkenlik ne kadar artarsa direnç düşer ve elektron alışverişi o kadar rahatlar bu olay ise enerji tüketimi olumlu şekilde etkilemektedir. Akım ve DEK’in enerji tüketimine etkisini ayrı ayrı incelediğimizde Tablo 4.5’te verilen ANOVA tablosundaki F değerleri sütununda görüldüğü gibi Akımın etkisi DEK’ten daha etkilidir. Enerji tüketiminin en yüksek olduğu 80 kW*sa/m³ ün üzerine ulaştığı kısma bakarsak düşük DEK’te ve yüksek amperde olduğu görülmektedir. Düşük iletkenlik ve yüksek akım enerji tüketimini olumsuz etkilemektedir. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda da görülmektedir ki Birim yüzeyden geçen akımın

artması enerji tüketimini arttırdığı gibi destek elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte iletkenliğinde artması elektron alış verişini kolaylaştıracağından enerji tüketimini azaltmıştır [95].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw/sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

5,1  83

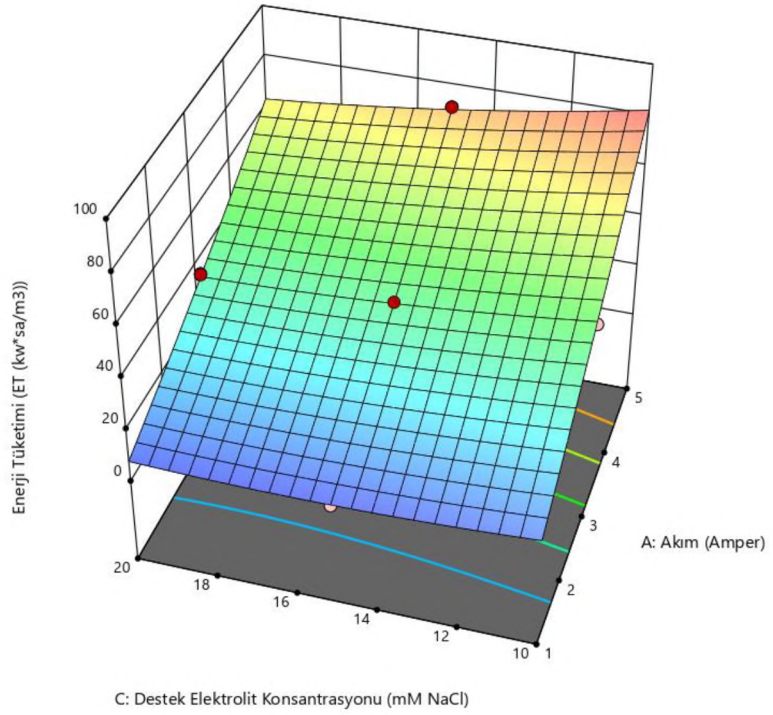
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

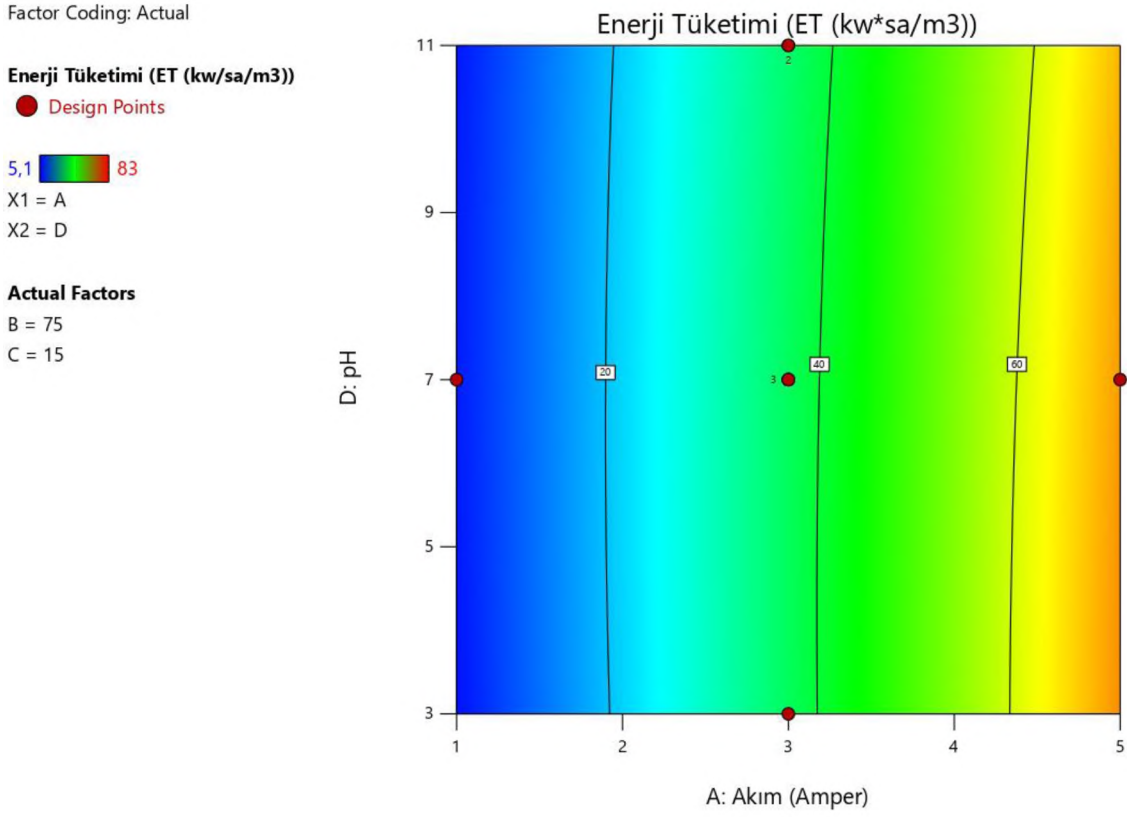
B = 75

D = 7



Şekil 4.20: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.1.9 Akım ve pH'ın Metilen Mavisi Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.21: Akım ve pH'ın M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'te DEK'in 15 mM, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve pH'ın boyar madde giderimi için gerekli enerji tüketimi olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'ın bazik seviyelerde olması çok azda olsa enerji tüketimini olumlu etkilemiştir. Fakat bariz bir etki yoktur. Tablo 4.5'te ki ANOVA tablosu incelendiğinde pH'ın enerji tüketimine etkisinin sınırlı olduğu da görülmektedir. Grafikler incelendiğinde akımın arttırılmasının enerji tüketimini arttırdığı ve olumsuz etkilediği görülmektedir. pH elektrooksidasyon prosesinde giderim sürecinde önemli etkiye sahip parametrelerden biridir. Çözeltinin pH değeri oluşan hidroksit çeşitlerinin kararlılığını etkiler ve pozitif ya da negatif etkiler göstererek boyar maddelerin sulu çözeltilerden ayrılmasına sebep olabilir. Ancak Erkemen ve ark. yapmış olduğu çalışmada da görüldüğü üzere pH değişiminin enerji tüketimi için sınırlı derecede etkili olduğu görülmektedir [94, 96].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

5,1  83

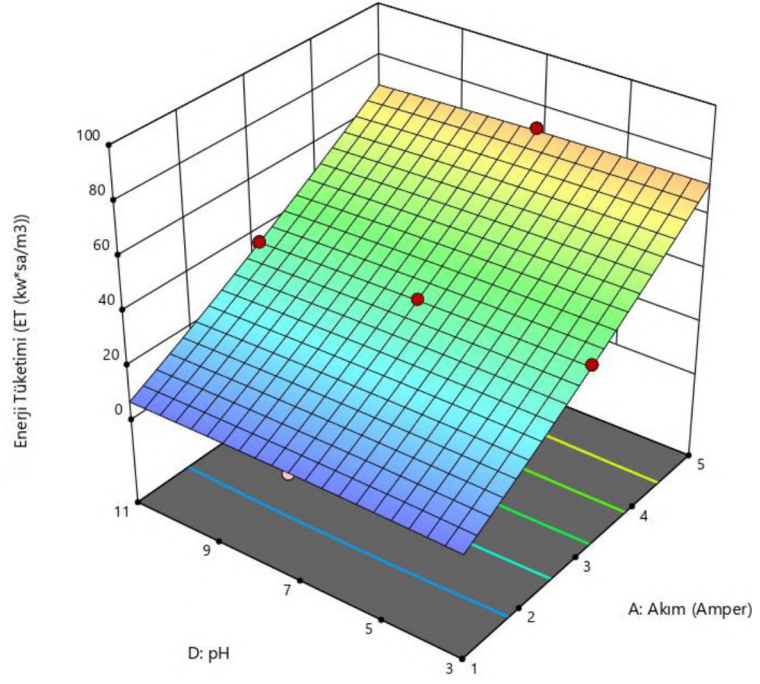
X1 = A

X2 = D

Actual Factors

B = 75

C = 15



Şekil 4.22: Akım ve pH'ın M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.1.10 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Metilen Mavisi Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw/sa/m³))

● Design Points

5,1 83

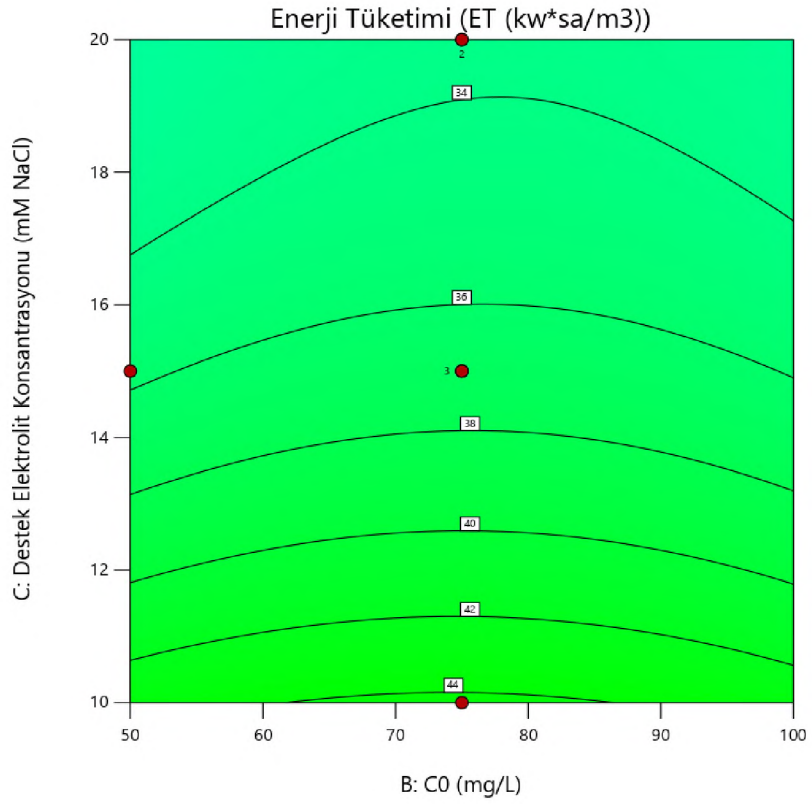
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

A = 3

D = 7



Şekil 4.23: Destek elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te akımın 3 A, pH'ın 7 olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve DEK'in boyar madde giderim için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK'in artırılmasının iletkenliği arttırmasından kaynaklı olarak enerji tüketimine olumlu etkisi görülebilir. Başlangıç boya konsantrasyonu başlangıç boya konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisinin sınırlı olduğu Tablo 4.5'te ki ANOVA testi F değerleri sütununda da görülmektedir. Düşük DEK'te enerji tüketimi 44 kW*sa/m³ ün üzerinde iken, bu değer DEK arttırıldığında 36 kW*sa/m³ ve altına düştüğü görülmektedir. İletkenliğin artması elektron alışverişini daha kolay hale getirmesinden dolayı enerji tüketimi azalmaktadır [94].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

5,1  83

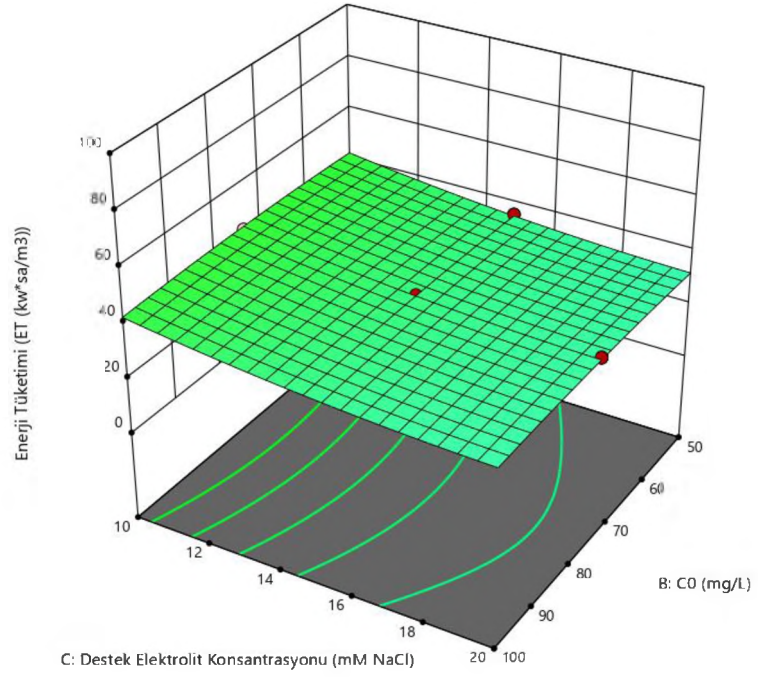
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

A = 3

D = 7



Şekil 4.24: Destek elektrolit konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.1.11 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Metilen Mavisi Giderimi İçin Gereklİ Enerji Tüketimine Etkisi

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

● Design Points

5,1 83

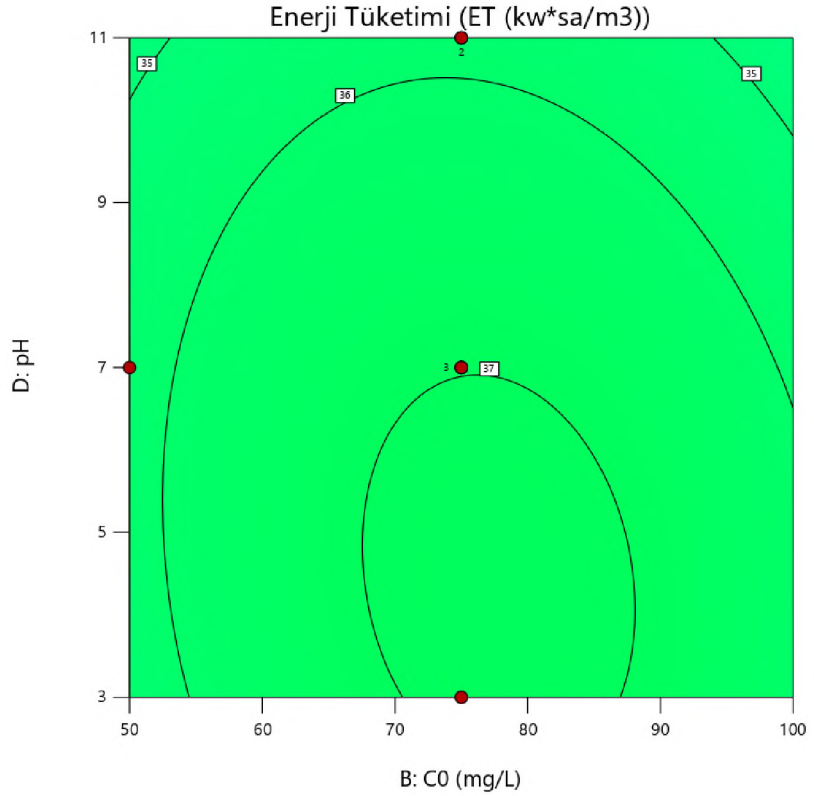
X1 = B

X2 = D

Actual Factors

A = 3

C = 15



Şekil 4.25: pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da akımın 3 A, DEK' in 15mM olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın boyar madde giderimi için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Tablo 4.4 - 4.5'te verilen ANOVA tablolarının F değerleri sütununa ve verilen grafiklere bakıldığında başlangıç boya konsantrasyonunun boyar madde giderim verimi üzerinde etkili olduğu fakat enerji tüketimi için incelendiğinde başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın etkilerinin sınırlı olduğu görülmektedir. Başlangıç pH'sı elektrooksidasyon proseslerindeki önemli değişkenlerden biridir çünkü oluşan hidroksit türlerinin kararlılığına etki edip giderimde olumlu yada olumsuz etkiler yaratır fakat enerji tüketimine etkisi sınırlı kalmaktadır [94].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw/sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

5,1  83

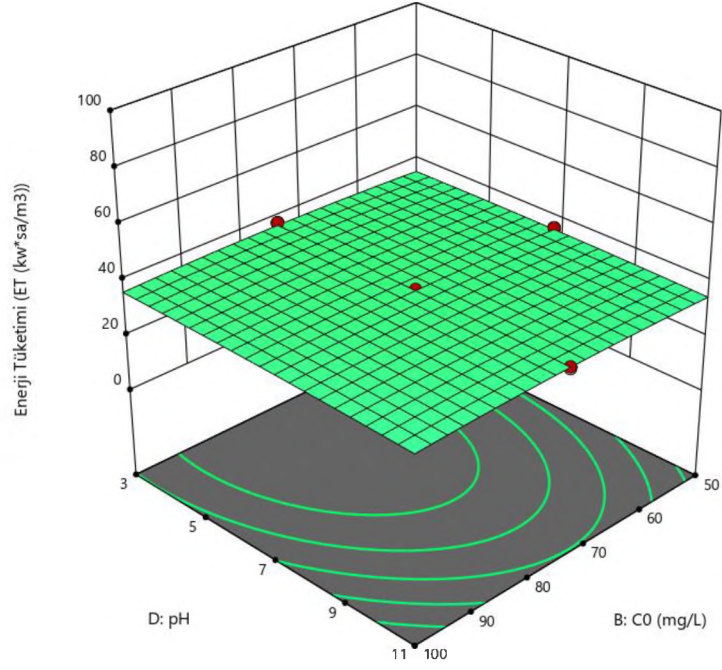
X1 = B

X2 = D

Actual Factors

A = 3

C = 15



Şekil 4.26: pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.12 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Metilen Mavisi Giderimi İçin Gereklİ Enerji Tüketimine Etkisi

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

● Design Points

5,1 83

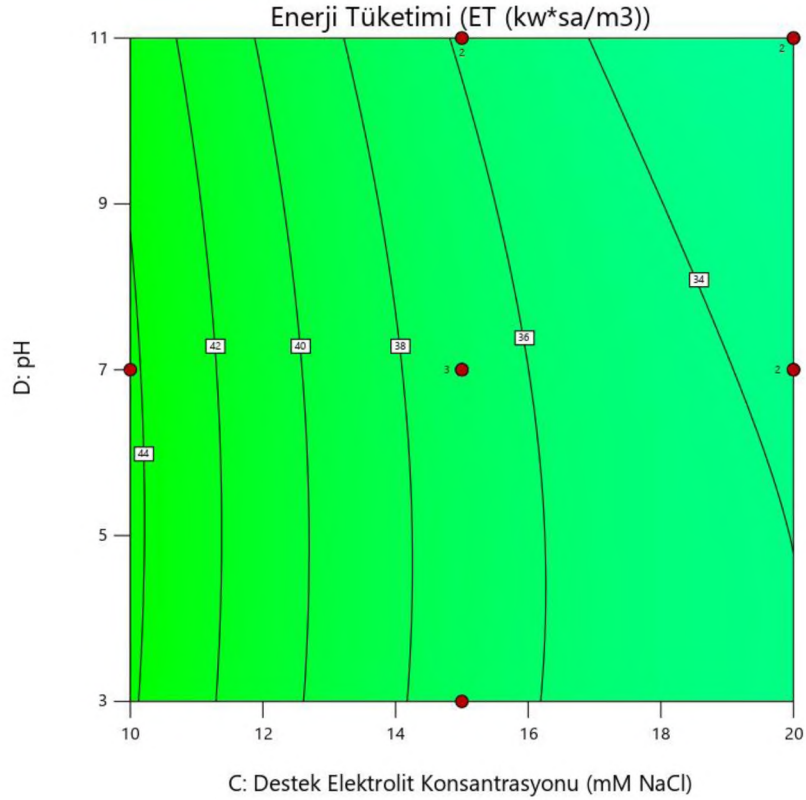
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

A = 3

B = 75



Şekil 4.27: pH ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de akımın 3 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki DEK'in ve pH'ın boyar madde giderimi için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'ın ekstra bir etkisinin olmadığı ancak asidik koşullara göre bazik koşullarda sınırlı şekilde olumlu yönde etki ettiği görülebilir. Önceki grafiklerde ve Tablo 4.5'te ki ANOVA tablosunda da görüldüğü üzere DEK'in artması ile iletkenlik doğru oranda arttığından enerji tüketimi azalır ve enerji tüketimi daha verimli bir hal alır. DEK' in azaltılıp iletkenliğin düşürülmesinin ise enerji tüketimini arttırdığı görülmektedir. Verimde büyük etkilere sahip pH'ın enerji tüketimine sınırlı etki ettiği literatürde daha önceki yapılan çalışmalarda da görülmüştür [94].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

5,1  83

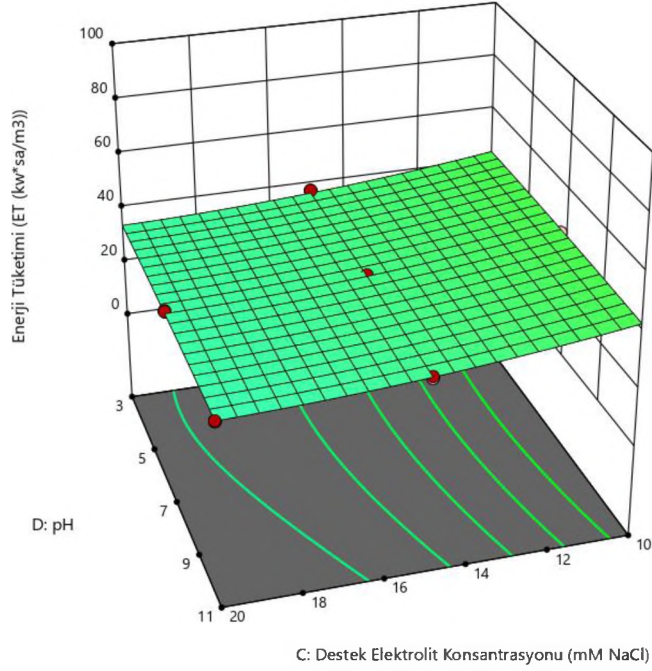
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

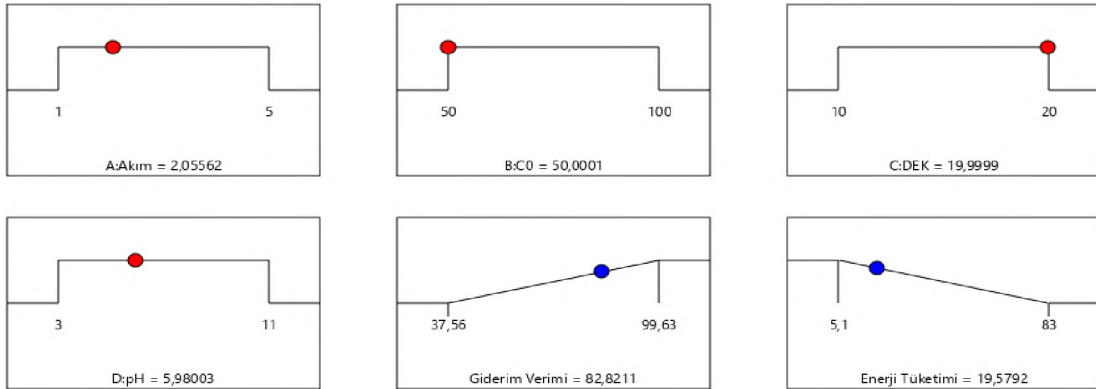
A = 3

B = 75



Şekil 4.28: pH ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.M giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.1.13 Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Giderimi İçin Olan Optimum Koşulların İncelenmesi



Desirability = 0,770
Solution 1 out of 100

Şekil 4.29: EOP ile metilen mavisi giderimi için optimum çalışma koşulları

Metilen mavisi boyar maddesinin EOP ile giderilmesindeki optimum koşullarda yani en az enerji tüketimi ile en yüksek verimin elde edilmesi istenilen şartlar incelendiğinde modelin ortaya koyduğu tablolar Şekil 4.29’da verilmiştir. Akımın 2,05 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/L, DEK’in 20 mM, pH’ın nötr seviyelerine yakın 5,98 olması metilen mavisi boyar maddesi giderimin için model tarafından belirlenmiş optimum koşullardır

4.2 Malahit Yeşili İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bu kısımda malahit yeşilinin EOP ile giderimi ve bu giderim için gerekli olan enerji tüketimi incelenmiştir. Malahit yeşili boyar maddesinin EOP ile gideriminde deneysel tasarım matrisine göre yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi (R1) ve enerji tüketimi (R2) sonuçları Tablo 4.8’de verilmiştir.

Tablo 4.8: Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar (Malahit Yeşili)

| | | Değişken 1 | Değişken 2 | Değişken 3 | Değişken 4 | Response 1 | Response 2 |
|-----|-----|------------|---------------------|----------------------------------|------------|------------|---------------|
| Std | Run | Akım | Boya Konsantrasyonu | Destek Elektrolit Konsantrasyonu | pH | R1 | R2 |
| | | Amper | mg/L | mM NaCl | | Verim (%) | ET (kw*sa/m3) |
| 6 | 1 | 1 | 50 | 10 | 3 | 82,64 | 5,15 |
| 15 | 2 | 5 | 100 | 20 | 3 | 98,28 | 35,25 |
| 23 | 3 | 3 | 50 | 15 | 7 | 96,98 | 20,85 |
| 4 | 4 | 5 | 50 | 20 | 11 | 97,15 | 35,5 |
| 29 | 5 | 3 | 75 | 15 | 7 | 89,13 | 19,95 |
| 20 | 6 | 3 | 75 | 20 | 11 | 97,64 | 17,25 |
| 27 | 7 | 3 | 75 | 15 | 11 | 94,31 | 20,1 |
| 26 | 8 | 1 | 50 | 20 | 11 | 94,09 | 2,6 |
| 21 | 9 | 3 | 75 | 20 | 7 | 97,15 | 17,55 |
| 17 | 10 | 1 | 100 | 20 | 3 | 48,47 | 4,187 |
| 1 | 11 | 1 | 100 | 10 | 3 | 35,95 | 4,7 |
| 14 | 12 | 5 | 50 | 10 | 3 | 92,91 | 49 |
| 18 | 13 | 1 | 75 | 15 | 7 | 61,3 | 3,9 |
| 25 | 14 | 3 | 75 | 20 | 11 | 97,57 | 17,7 |
| 24 | 15 | 1 | 50 | 10 | 11 | 86,34 | 5,4 |
| 5 | 16 | 5 | 50 | 20 | 11 | 98,3 | 34,75 |
| 28 | 17 | 5 | 50 | 10 | 11 | 95,7 | 46 |
| 8 | 18 | 1 | 50 | 20 | 3 | 96,05 | 3,65 |

Tablo 4.8 (devam)

| | | Değişken 1 | Değişken 2 | Değişken 3 | Değişken 4 | Response 1 | Response 2 |
|-----|-----|------------|---------------------|----------------------------------|------------|------------|---------------|
| Std | Run | Akım | Boya Konsantrasyonu | Destek Elektrolit Konsantrasyonu | pH | R1 | R2 |
| | | Amper | mg/L | mM NaCl | | Verim (%) | ET (kw*sa/m3) |
| 9 | 19 | 1 | 100 | 20 | 11 | 48,69 | 3,35 |
| 12 | 20 | 3 | 75 | 10 | 7 | 89,9 | 25,65 |
| 16 | 21 | 5 | 100 | 10 | 11 | 94,22 | 48,75 |
| 2 | 22 | 5 | 100 | 10 | 3 | 89,33 | 49 |
| 30 | 23 | 5 | 50 | 20 | 3 | 98,42 | 35,75 |
| 10 | 24 | 3 | 75 | 20 | 7 | 97,2 | 17,4 |
| 7 | 25 | 3 | 75 | 15 | 7 | 87,11 | 19,35 |
| 19 | 26 | 3 | 75 | 15 | 7 | 89,51 | 18,15 |
| 22 | 27 | 1 | 100 | 10 | 11 | 40,02 | 4,4 |
| 13 | 28 | 3 | 75 | 15 | 3 | 91,69 | 21,9 |
| 3 | 29 | 5 | 75 | 15 | 7 | 92,03 | 35 |
| 11 | 30 | 3 | 75 | 15 | 11 | 94,91 | 17,1 |

Tablo 4.8’de verilen bulgular BBD programı ile optimize edildiğinde, boyar madde giderimi ve enerji tüketimi için yapılabilecek tanımlamanın kuadratik model olduğu görülmektedir. Verim ve tüketim yapılan model uygunsuzluğu test sonuçları Tablo 4.9 ve Tablo 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.9: Boyar madde giderimi için model uygunsuzluğu testi (Malahit Yeşili)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|-----------------------|-----------------|----------|--------------------|-------------|---------------|-----------------|
| Doğrusal | 3334,68 | 19 | 175,51 | 252,34 | < 0.0001 | |
| İki Faktör Etkileşimi | 881,74 | 13 | 67,83 | 97,52 | < 0.0001 | |
| Kuadratik | 17,48 | 9 | 1,94 | 2,79 | 0,1121 | Önerilen |
| Kübik | 0,0000 | 0 | | | | Aliased |
| Saf Hata | 4,17 | 6 | 0,6955 | | | |

Tablo 4.10: Boyar madde giderimindeki enerji tüketimi için model uygunsuzluğu testi (Malahit Yeşili)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|-----------------------|-----------------|----------|--------------------|-------------|---------------|-----------------|
| Doğrusal | 224,15 | 19 | 11,8 | 10,77 | 0,0037 | |
| İki Faktör Etkileşimi | 92,09 | 13 | 7,08 | 6,47 | 0,0154 | |
| Kuadratik | 28,88 | 9 | 3,21 | 2,93 | 0,1020 | Önerilen |
| Kübik | 0,0000 | 0 | | | | Aliased |
| Saf Hata | 6,57 | 6 | 1,10 | | | |

Boyar madde giderimi ve enerji tüketimlerinin tahmini için ortaya konulan kuadratik modelde kullanılan her bir terimin model üzerindeki etkisi ANOVA ile belirlenmiştir. ANOVA Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.11: Boyar madde giderimi için yapılan ANOVA testi sonuçları (Malahit Yeşili)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|------------------------------------|-----------------|----|--------------------|----------|----------|---------|
| Model | 9880,93 | 14 | 705,78 | 488,90 | < 0.0001 | önemli |
| A-Akım | 3495,03 | 1 | 3495,03 | 2421,04 | < 0.0001 | |
| B-Başlangıç Boya Konsantrasyonu | 1973,28 | 1 | 1973,28 | 1366,91 | < 0.0001 | |
| C-Destek Elektrolit Konsantrasyonu | 244,16 | 1 | 244,16 | 169,13 | < 0.0001 | |
| D-pH | 9,08 | 1 | 9,08 | 6,29 | 0,0241 | |
| AB | 1733,95 | 1 | 1733,95 | 1201,13 | < 0.0001 | |
| AC | 29,97 | 1 | 29,97 | 20,76 | 0,0004 | |
| AD | 0,0035 | 1 | 0,0035 | 0,0024 | 0,9614 | |
| BC | 0,7156 | 1 | 0,7156 | 0,4957 | 0,4922 | |
| BD | 0,6542 | 1 | 0,6542 | 0,4531 | 0,5111 | |
| CD | 30,46 | 1 | 30,46 | 21,10 | 0,0004 | |
| A ² | 365,67 | 1 | 365,67 | 253,31 | < 0.0001 | |
| B ² | 20,10 | 1 | 20,10 | 13,93 | 0,0020 | |
| C ² | 47,35 | 1 | 47,35 | 32,80 | < 0.0001 | |
| D ² | 44,34 | 1 | 44,34 | 30,71 | < 0.0001 | |
| Kalıntı | 21,65 | 15 | 1,44 | | | |
| <i>Model Uyumsuzluğu</i> | 17,48 | 9 | 1,94 | 2,79 | 0,1121 | önemsiz |
| Saf Hata | 4,17 | 6 | 0,6955 | | | |
| Toplam | 9902,59 | 29 | | | | |

Tablo 4.12: Enerji tüketimi için yapılan ANOVA testi sonuçları

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p > F | |
|------------------------------------|-----------------|----|--------------------|----------|----------|---------|
| Model | 6602,93 | 14 | 471,64 | 199,53 | < 0.0001 | önemli |
| A-Akım | 5592,19 | 1 | 5592,19 | 2365,82 | < 0.0001 | |
| B-Başlangıç Boya Konsantrasyonu | 0,0003 | 1 | 0,0003 | 0,0001 | 0,9916 | |
| C-Destek Elektrolit Konsantrasyonu | 239,63 | 1 | 239,63 | 101,38 | < 0.0001 | |
| D-pH | 5,57 | 1 | 5,57 | 2,36 | 0,1456 | |
| AB | 0,0188 | 1 | 0,0188 | 0,0079 | 0,9301 | |
| AC | 118,30 | 1 | 118,30 | 50,05 | < 0.0001 | |
| AD | 0,2583 | 1 | 0,2583 | 0,1093 | 0,7456 | |
| BC | 0,2935 | 1 | 0,2935 | 0,1242 | 0,7295 | |
| BD | 0,0640 | 1 | 0,0640 | 0,0271 | 0,8715 | |
| CD | 0,0139 | 1 | 0,0139 | 0,0059 | 0,9399 | |
| A ² | 0,0020 | 1 | 0,0020 | 0,0009 | 0,9771 | |
| B ² | 3,02 | 1 | 3,02 | 1,28 | 0,2759 | |
| C ² | 13,12 | 1 | 13,12 | 5,55 | 0,0325 | |
| D ² | 0,5669 | 1 | 0,5669 | 0,2398 | 0,6314 | |
| Kalıntı | 35,46 | 15 | 2,36 | | | |
| <i>Model Uyumsuzluğu</i> | 28,88 | 9 | 3,21 | 2,93 | 0,1020 | önemsiz |
| Saf Hata | 6,57 | 6 | 1,10 | | | |
| Toplam | 6638,39 | 29 | | | | |

Yapılan ANOVA testlerinde boyar madde arıtma verimini ve enerji tüketimini tahmin etmek amacıyla oluşturulmuş bu model ele alındığında %0.01'den daha küçük ihtimalle modelin dışında sonuçlar çıkacağı görülmüştür.

Boya giderim verimi ve enerji tüketimi için oluşturulmuş olan modellerde ele alınan her parametrenin önem derecesi, Tablo 4.11'de ve Tablo 4.12'de verilen F değerleri ve p>F değerleri ile belirlenmektedir. Tablolar dikkatli incelenirse verimde yüksek akımın, daha sonrasında başlangıç boya konsantrasyonunun diğer değişkenlerden daha fazla etkili olduğu, enerji tüketimi için bakıldığında ise akım ve DEK'in diğer parametrelere göre daha etkili olduğu görülmektedir.

Boyar madde giderim verimi üzerine tahminde bulunmak için BBD tarafından oluşturulup verilen formüllerde reel değişkenler için eşitlik 18'deki gibi, kodlanmış değişkenler için tavsiye edilen değişkenler için eşitlik 19'daki gibi gösterilebilir. Enerji tüketimi üzerine tahminde bulunmak için ise aynı programda oluşturulan gerçek ve kodlanmış değişkenler için eşitlik 20 ve 21'deki gibi ifade edilebilir.

Denklemlerdeki değişkenler A , B , C ve D sırası ile akım, başlangıç boya konsantrasyonu, DEK ve pH'ı ifade etmektedir.

$$\begin{aligned} \text{Gideri Verimi Gerçek Değişkenler İçin Eşitlik} = & 117,99144 * A + 10,58268 * B - 0,403217 \\ & * C - 2,89379 * D - 2,04820 * AB + 0,224358 * AC - 0,143802 * AD - 0,001940 * BC \\ & + 0,001823 * BD + 0,002179 * CD - 0,069836 * A^2 - 2,99287 * B^2 - 0,005280 * C^2 \\ & + 0,147216 * D^2 + 0,222592 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Giderim Verimi Kodlanmış Değişkenler İçin Eşitlik} = & 88,98 * A + 14,56 * B - 11,99 * C \\ & + 3,70 * D + 0,7126 * AB + 11,22 * AC - 1,44 * AD - 0,0155 * BC + 0,2279 * BD + 0,2179 * CD - \\ & 1,40 * A^2 - 11,97 * B^2 - 3,30 * C^2 + 3,68 * D^2 + 3,56 \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \text{Giderimdeki Enerji Tüketimi Gerçek Değerler İçin Eşitlik} = & 19,97634 * A + 13,59975 * B \\ & - 0,296361 * C - 2,12262 * D - 0,515388 * AB + 0,000739 * AC - 0,285686 * AD - 0,016686 * BC \\ & - 0,001168 * BD + 0,000682 * CD + 0,001493 * A^2 - 0,007034 * B^2 + 0,002047 * C^2 + 0,077484 \\ & * D^2 + 0,025169 \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \text{Giderimdeki Enerji Tüketimi Kodlanmış Değişkenler İçin Eşitlik} = & 19,38 * A + 18,42 * B \\ & + 0,0044 * C - 3,66 * D - 0,5582 * AB + 0,0369 * AC - 2,86 * AD - 0,1335 * BC - 0,1459 * BD \\ & + 0,0682 * CD + 0,0299 * A^2 - 0,0281 * B^2 + 1,28 * C^2 + 1,94 * D^2 + 0,4027 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Yukarıdaki verilen eşitlik 4.5 – 4.8 kullanılarak hesaplanan tahmini değerler ile gerçek değerlerin kıyaslanması giderim verimi için Şekil 4.30'da enerji tüketimi için ise Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

R1

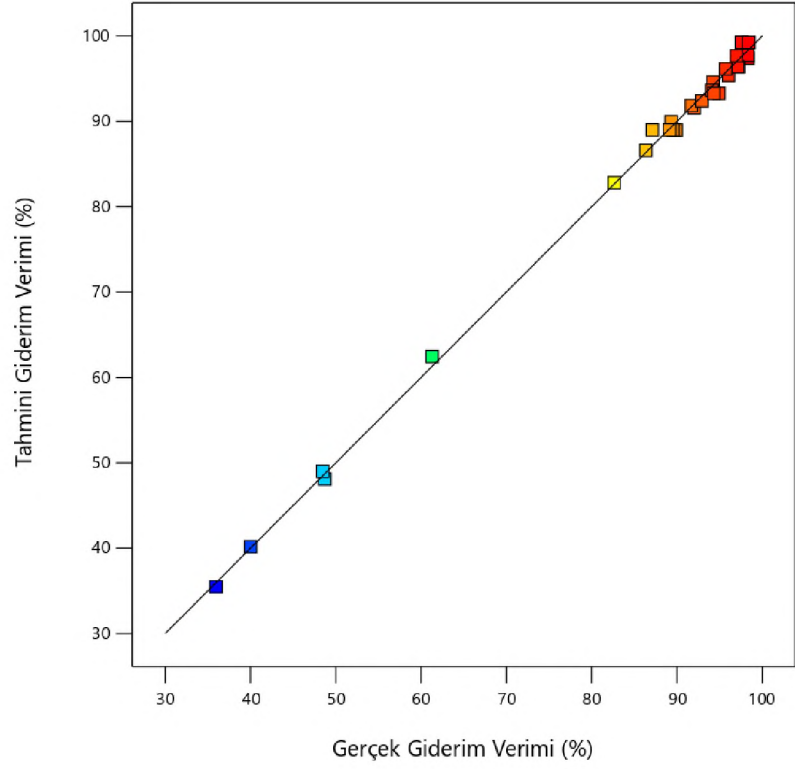
Color points by value of

R1:

35,95



98,42



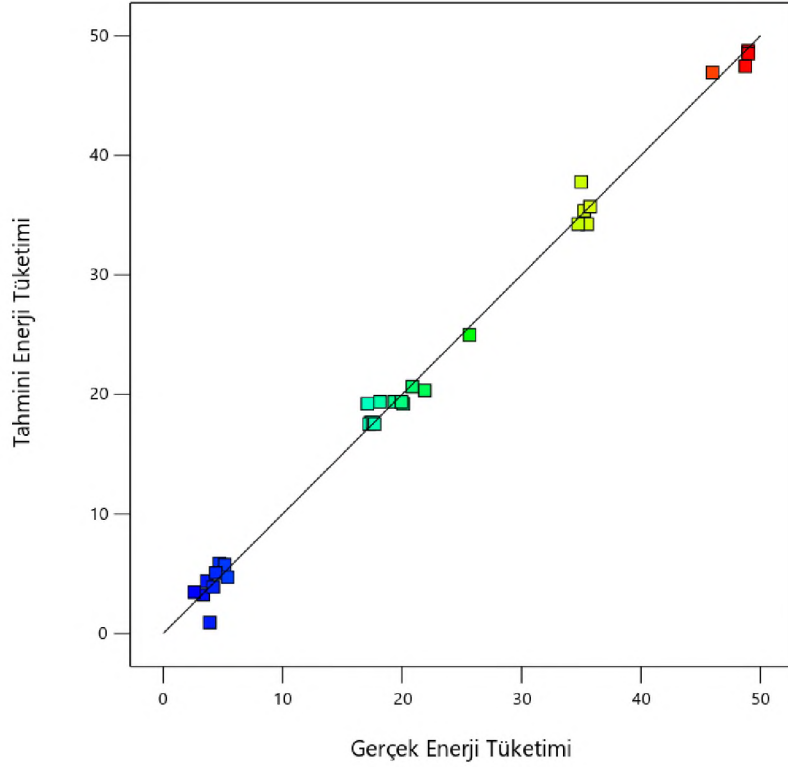
Şekil 4.30: Boyar madde giderimi için deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Malahit Yeşili)

R2

Color points by value of

R2:

2,6  49



Şekil 4.31: Boyar madde giderimi için sarf edilen enerjinin deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Malahit Yeşili)

Şekil 4.30 ve Şekil 4.31 incelendiğinde elde edilen tahmini değerler ile gerçek değerler örtüşmektedir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak renk giderim verimi ve enerji tüketimi ile ilgili tavsiye edilen modelin uygunluğunun analiz edilmesi için BBD ile belirlenmiş Tablo 4.13 ve Tablo 4.14 de verilen kuadratik modelin uygulununun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel sonuçlar değerlendirilmelidir

Tablo 4.13: Boyar madde giderimi için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Malahit Yeşili)

| | | | |
|--|-------|--|---------|
| Std. Dev. | 1,20 | R^2 (Belirtme Katsayısı) | 0,9978 |
| Mean | 85,77 | R^2_{Adj} (Düzeltilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9958 |
| C.V (%) (Varyasyon Katsayısı) | 1,40 | R^2_{Pred} (Tahmin Edilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9921 |
| PRESS (Tahmini Kalıntı Hata Kareler Toplamı) | 78,48 | Adeq Precision (Yeterli Hassasiyet) | 75,0442 |

Tablo 4.14: Boyar madde gideriminde tüketilen enerji için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Malahit Yeşili)

| | | | |
|---|--------|---|---------|
| Std. Dev. | 1,54 | R² (Belirtme Katsayısı) | 0,9947 |
| Mean | 21,31 | R²_{Adj} (Düzeltilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9897 |
| C.V (%) (Varyasyon Katsayısı) | 7,21 | R²_{Pred} (Tahmin Edilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9747 |
| PRESS (Tahmini Kalıntı Hata Kareler Toplamı) | 168,13 | Adeq Precision (Yeterli Hassasiyet) | 43,9885 |

Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’de bakıldığında R² değerlerinin sırası ile 0,9978 ve 0,9947 olması, bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler üzerinde meydana gelen etkilerin ve değişimlerin Tablo 4.13’te ve Tablo 4.14’te %99’ un üzerinde olduğunu açıklamaktadır.

Her iki tabloda da hesaplanan R²_{adj} değerlerine bakıldığında R² değerleri ile yakın oldukları görülmektedir bu oranlar Tablo 4.13’te %0,2 ve Tablo 4.14’te %0,5 dur. Bu oranların düşük çıkması ortaya konulan model sonucunda tahmini olarak hesaplanmış verimlerin ve tüketimlerin, yapılan deneyler sonucu elde edilen gerçek verileri çok iyi şekilde yansıttığı görülmektedir.

Tablo 4.13’te C.V(%) değerinin 1.40, Tablo 4.14’te 7,21 olması standart sapmaların ortalamaya göre çok düşük bir değerde değiştiğini, giderim verimi ve enerji tüketimi için oluşturulan modellerin uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’de bakıldığında, R²_{adj} ve R²_{pred} değerleri arasındaki farkın 0,2’den az olması, oluşturulacak modelin en iyi şekilde tayin edilmesi sırasında hesaplanan en küçük PRESS değerlerinin 4’ün üzerinde olması giderim verimi ve enerji tüketimi için oluşturulan modellerin güvenilir şekilde kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Elde edilen veriler sonucunda, ortaya konulan modelin ve bu modelin elde edilmesi sırasında kullanılan akım, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve destek elektrolit konsantrasyonu gibi bağımsız değişkenlerin ve bu değişkenlerin analizlerde kullanılan minimum, orta ve maksimum değerlerinin dikkate alınması kaydı ile giderim verimi ve enerji tüketimi tahmini amacı ile kullanılabilir olduğu kanısına ulaşılmıştır.

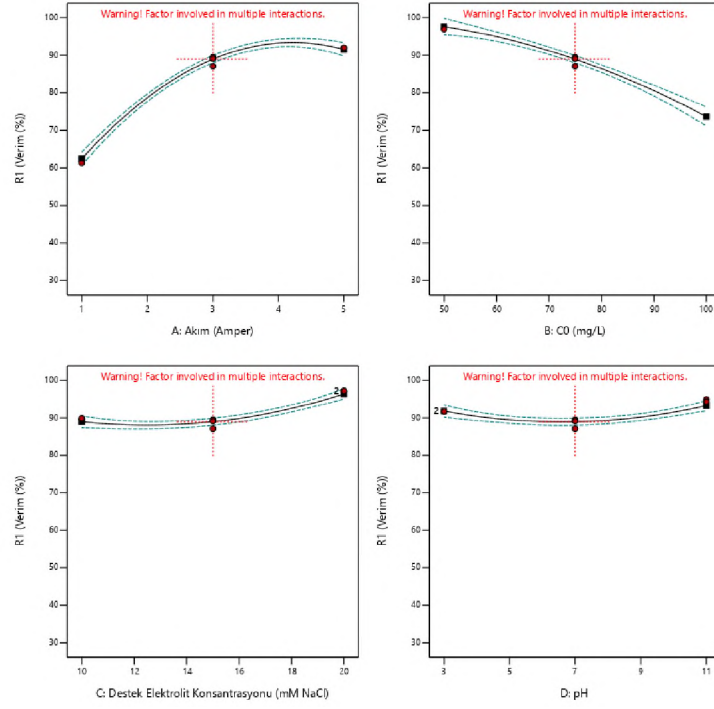
Analizlerde kullanılan bağımsız değişkenlerin giderim verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’te gösterilmiştir.

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))
● Design Points
--- 95% CI Bands

Actual Factors

A = 3
B = 75
C = 15
D = 7



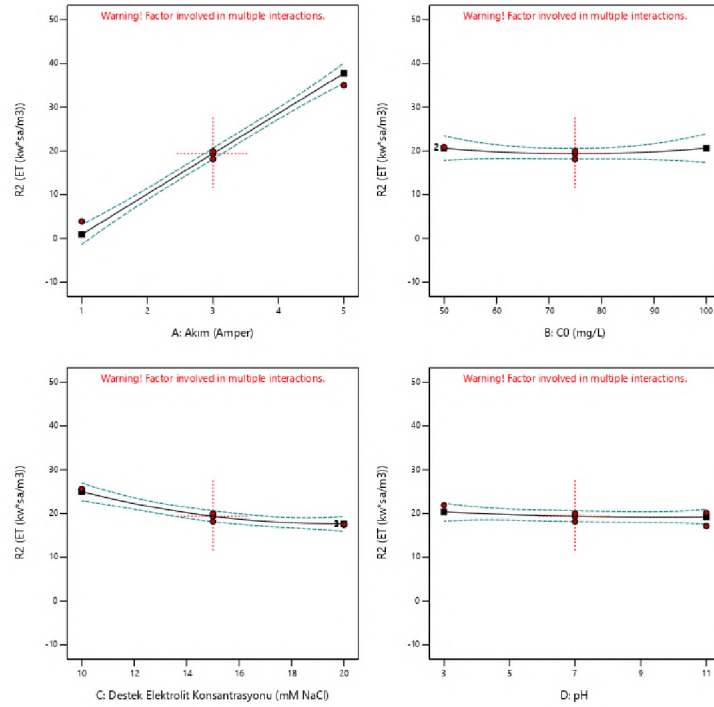
Şekil 4.32: Her bir değişkenin tekil olarak boyar madde giderim verimine olan etkileri (Malahit Yeşili)

Factor Coding: Actual

R2 (ET (kw*sa/m3))
● Design Points
--- 95% CI Bands

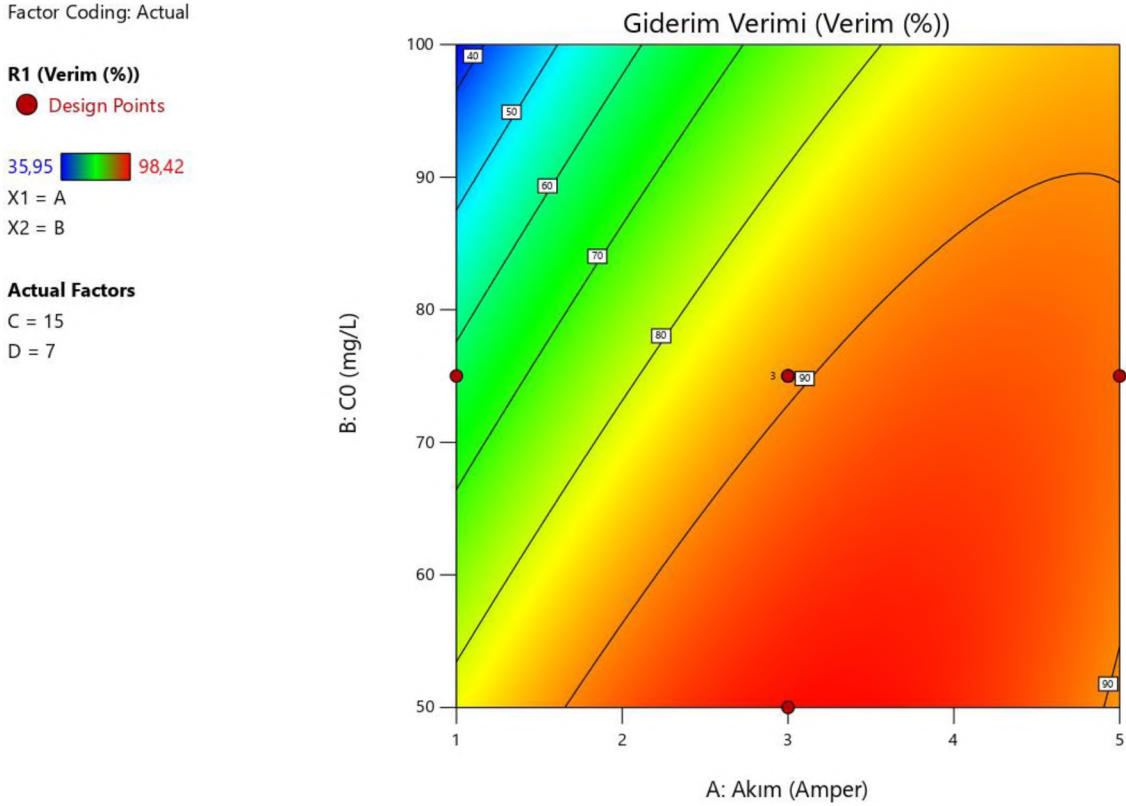
Actual Factors

A = 3
B = 75
C = 15
D = 7



Şekil 4.33: Her bir değişkenin tekil olarak enerji tüketimine olan etkileri (Malahit Yeşili)

4.2.1 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.34: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te pH'ın 7 DEK' in 15 mM olması durumundaki akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun boyar madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılması A'nın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Akım 1 A ve başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L olduğunda verim %40'ın altında iken Akım 5 A' ya çıkartılıp başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L' ye düşürüldüğünde giderim verimi%90'ın üzerine ulaşmıştır. Literatürde konu ile ilgili yapılan diğer çalışmalarda ve M.M boyar maddesi giderimi için akım ve başlangıç boya konsantrasyonu incelendiğinde benzer sonuçlar görülmektedir. Aynı şekilde başlangıç boya konsantrasyonunun yüksek olması reaktörde yoğun organik madde bulunmasına ve bu yoğunluğun elektron alışverişine karşı direnç göstermesi sonucu M.Y boyar maddesinin giderim veriminde azalmaya sebep olacaktır [84].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

35,95  98,42

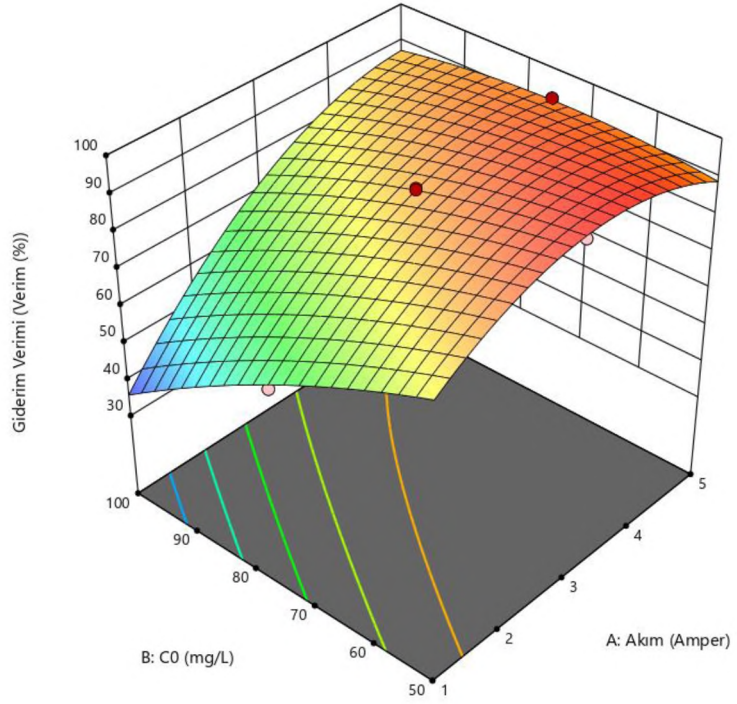
X1 = A

X2 = B

Actual Factors

C = 15

D = 7



Şekil 4.35: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.2.2 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

● Design Points

35,95 98,42

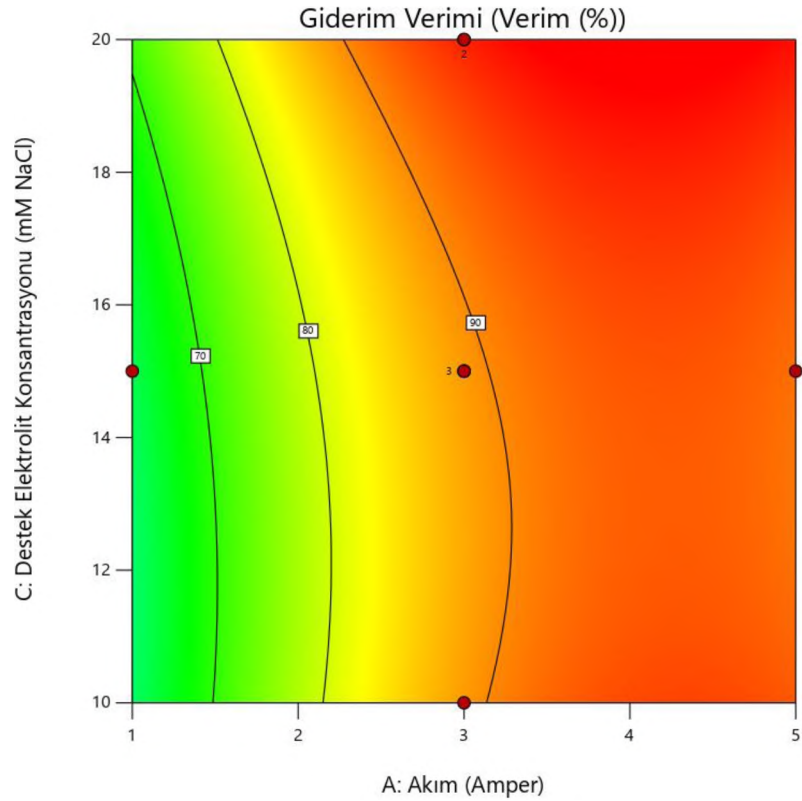
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

B = 75

D = 7



Şekil 4.36: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de pH’ın 7 başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve DEK’in boya madde giderim verime olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK’ in ve A’nın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Akım 1 A ve DEK 10 mM olduğunda verim %70’in altında iken Akım 5 A, destek elektrolit konsantrasyonu 20 mM’ ye çıkarıldığında giderim verimi %90’ın üzerine ulaşmıştır. Burada EOP’de iletkenliğin önemi de görülmektedir. Dolaylı oksidasyonu sağlayan oksidantların yoğunluğundaki artış verimi artırmıştır [87]. Elektrolit gücünün artırılmasının ortamdaki iletkenliğin artması ile doğru orantılıdır, buna bağlı olarak çözeltinin akıma karşı gösterdiği kuvveti ve hücre voltajını azaltarak rahat elektron alışverişi sayesinde verimi arttırdığı gözlemlenmiştir [86].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

35,95  98,42

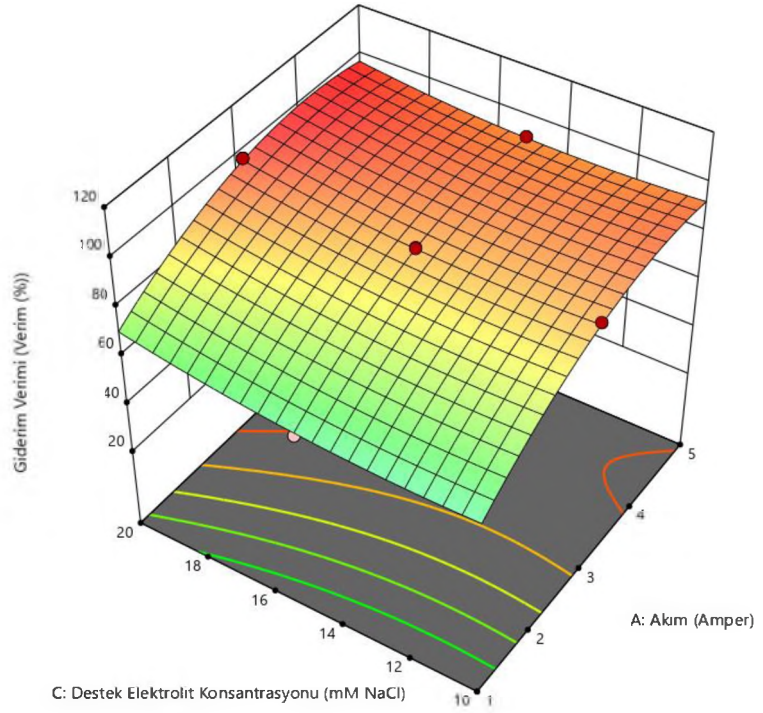
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

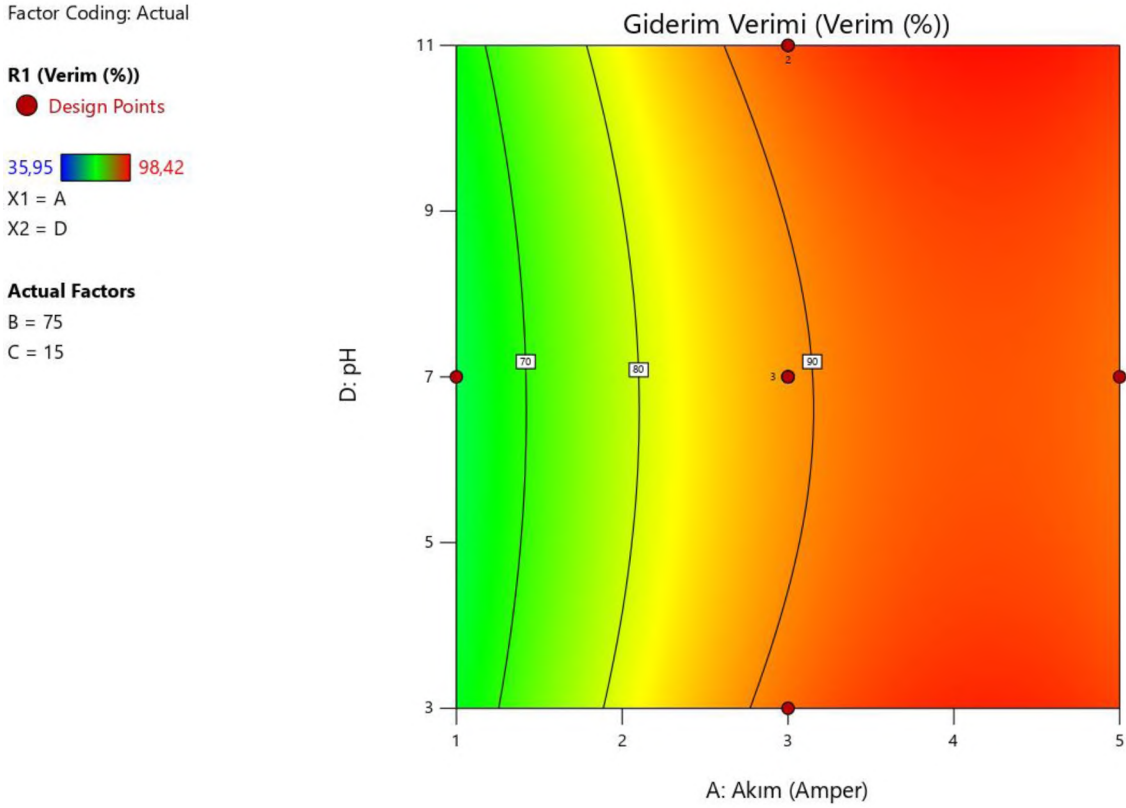
B = 75

D = 7



Şekil 4.37: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.2.3 Akım ve pH'nın Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.38: Akım ve pH'nın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da DEK'in 15 mM, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve pH'nın boya madde giderim verime olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'nın nötr (7) seviyelerinden bazik ya da asidik yöne doğru doğru hareket etmesi ve A'nın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Akım 1 A ve pH 3, 7, 11 olduğunda verim %70'in altında iken Akım 5 A, pH 3 veya 11'e ayarlandığında pH 7'deki verime göre, giderim veriminde %90 ve üzerine daha çabuk ulaşmıştır. Tablo 4.11'deki ANOVA testine bakıldığında pH'nın giderim verimine etkisinin sınırlı olduğu da görülmektedir. pH'nın nötr seviyelerden bazik veya asidik durumlarda yüksek verime sahip olmasının sebebi ise değişen pH'nın boya partiküllerinin yüzey yüküne etki edip değiştirmesi ve bu olayında atıksu içerisinde homojen şekilde bulunan organik maddelerin artımına etki etmesidir [94].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

35,95  98,42

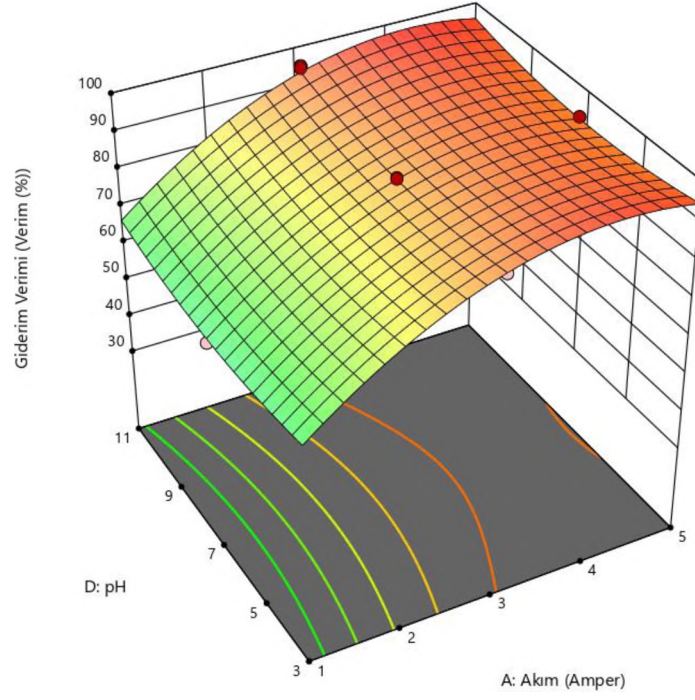
X1 = A

X2 = D

Actual Factors

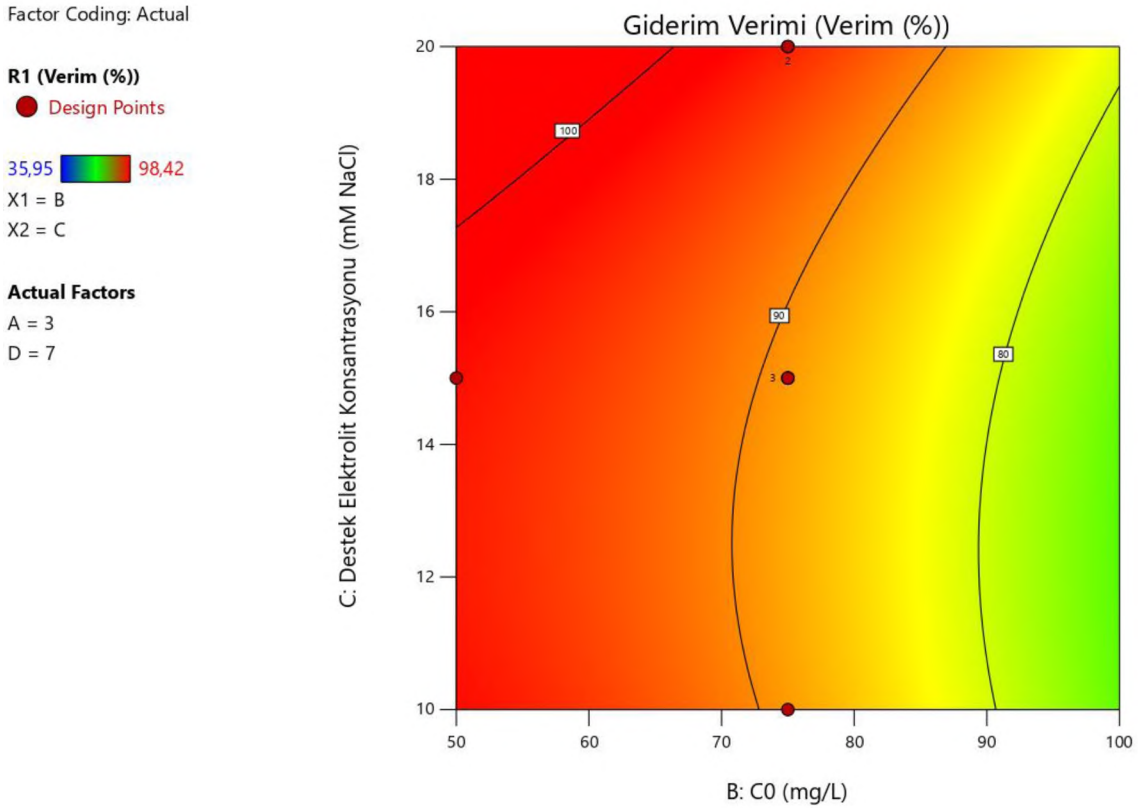
B = 75

C = 15



Şekil 4.39: Akım ve pH'nın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.4 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.40: Başlangıç boya konsantrasyonu ve Destek elektrolit konsantrasyonu'nun M.Y giderimi üzerindeki etkinisi gösteren kontur grafiği

Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de akımın 3 A, pH'ın 7 olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve DEK'in boyar madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK'in artırılmasının ve başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılmasının verimi olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L, DEK10 mM iken verim %80 ve altında seyrederken başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L ye düşürülüp DEK 20 mM'a çıkarıldığında verimin %100 e yakın konumda olduğu görülmüştür. Daha önceki Şekil 57 ve Şekil 58'de görüldüğü gibi iletkenliğin EOP üzerindeki olumlu etkisi bir kez daha görülmüştür. Tablo 4.11'deki ANOVA testi incelendiğinde DEK'in etkisinin sınırlı olmadığı fakat başlangıç boya konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında etkisinin yaklaşık 8 kat daha az olduğu görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonu artması sonucu anot üzeri boya ile kaplanacak ve hidroksil oluşumu etkileyeceğinden giderim azalacaktır [84].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

35,95  98,42

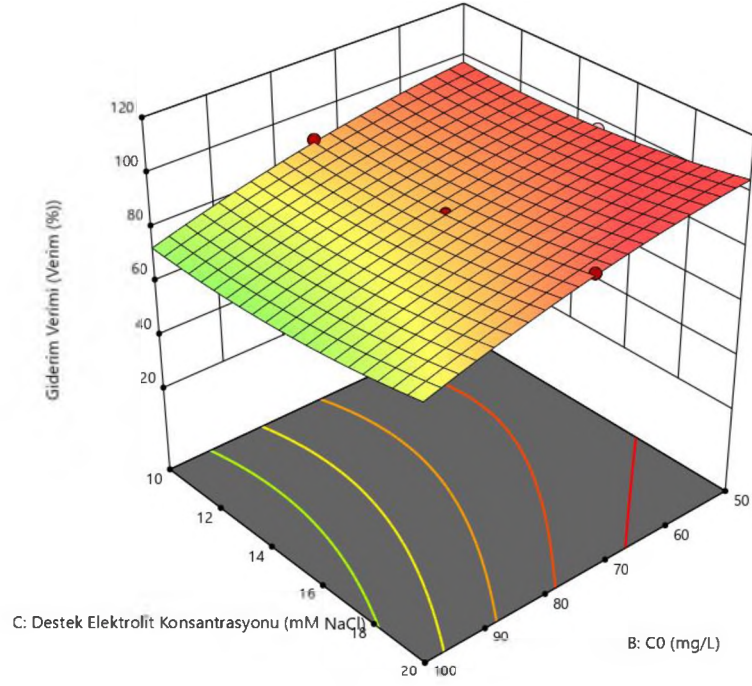
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

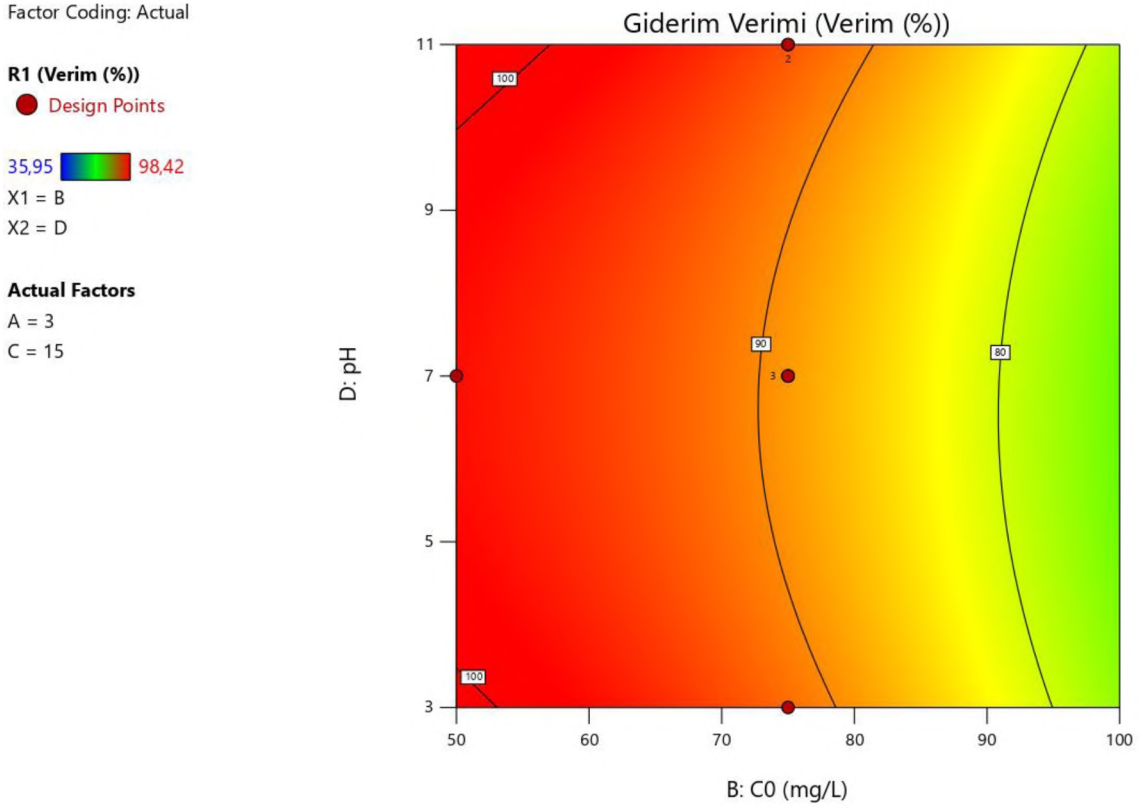
A = 3

D = 7



Şekil 4.41: Başlangıç konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonu'nun M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.5 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'in Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.42: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'in M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'te akımın 3 A, DEK'in 15mM olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'in boyar madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'in asidik ve bazik seviyelerine doğru hareket etmesi ve başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılmasının verimi olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 3, 7 veya 11 iken verimin %70 in altında seyrettiği başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L ye düşürülüp pH 7'den 3'e veya 11 doğru hareket ettiğinde diğer aralıklara göre verimin %95'in üzerine ulaştığı görülmüştür. Tablo 4.11'teki ANOVA testi incelendiğinde görülen odur ki pH'in etkisi sınırlı kalmaktadır, başlangıç boya konsantrasyonu ile karşılaştığında pH'in etkisi yaklaşık 200 kat daha az etkilidir, grafiğe yansıyan görüntü bunu desteklemekte ve tüm pH aralıklarında başlangıç boya konsantrasyonu azaldıkça verim artış göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda göstermektedir ki çözeltinin düşük pH da olması verimi arttırmaktadır. Bu olay çalışılan düşük pH koşullarında pıhtılaşmadan daha etkili organik

madde arıtma mekanizmasının bozunma olduğundan bahsetmektedir. Araştırmacılar tarafından konu ile ilgili benzer bulgulardan bahsedilmektedir. 2016 yılında Venu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada düşük pH'da ki giderim veriminin yüksek olması, yüksek oksidasyon ürünleri ve hidroksil radikallerinin artması ile bağdaştırılmıştır [97].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

35,95  98,42

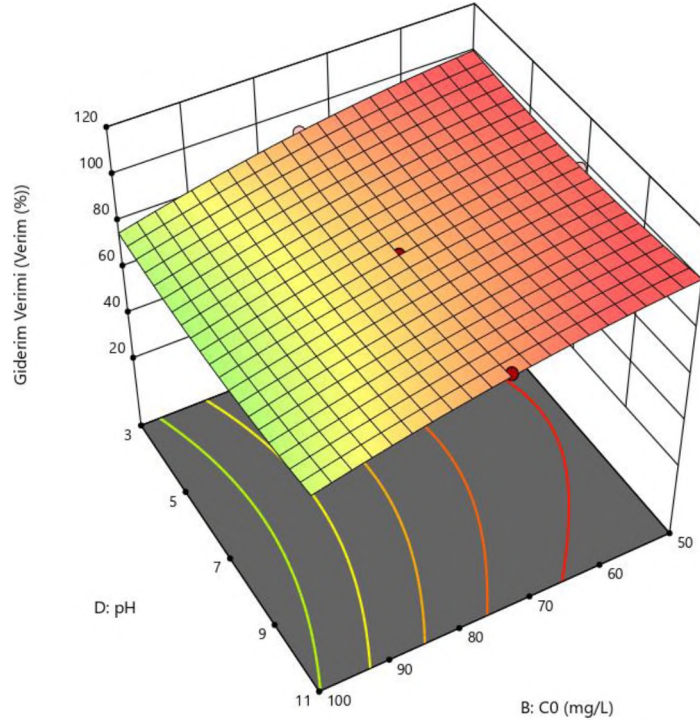
X1 = B

X2 = D

Actual Factors

A = 3

C = 15



Şekil 4.43: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.6 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi Üzerindeki Etkisi

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

● Design Points

35,95 98,42

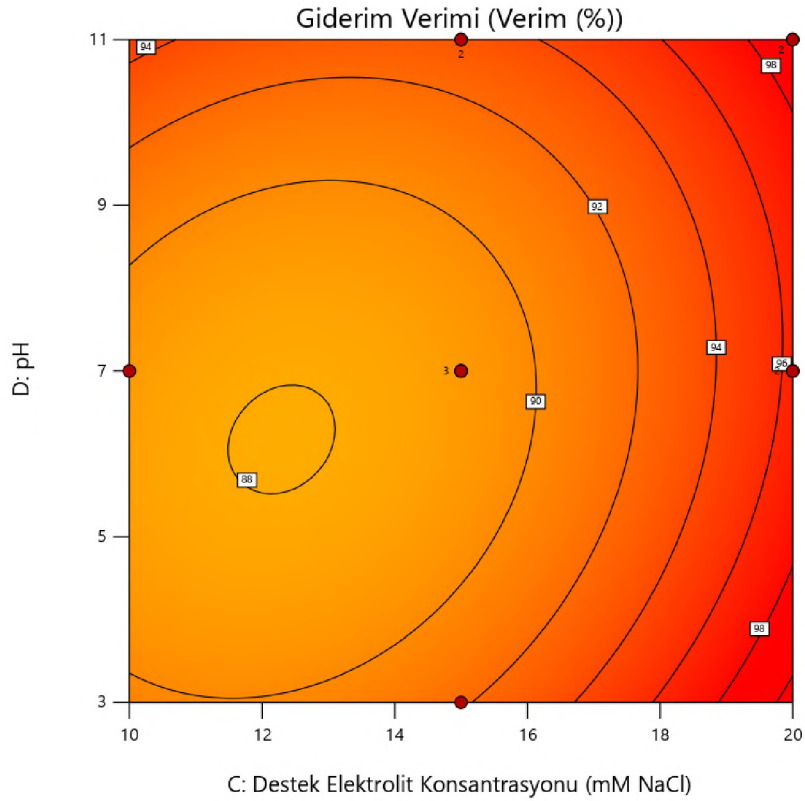
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

A = 3

B = 75



Şekil 4.44: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'te akımın 3 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki DEK'in ve pH'ın boya madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Tablo 4.11'deki ANOVA incelendiğinde pH'ın etkisinin sınırlı olduğu, çalışmada yapılan her DEK mertebesinde de giderimin verimli olduğu gözlemlenmiştir. pH etkisi sınırlı görülsede pH'ın nötr seviyelerinden bazik veya asidik seviyelere hareketi verimi az da olsa arttırmaktadır. Malahit yeşili boya maddesi için yapılan çalışmalarda pH ile ilgili benzer çalışmalar literatürde mevcuttur [97].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

35,95  98,42

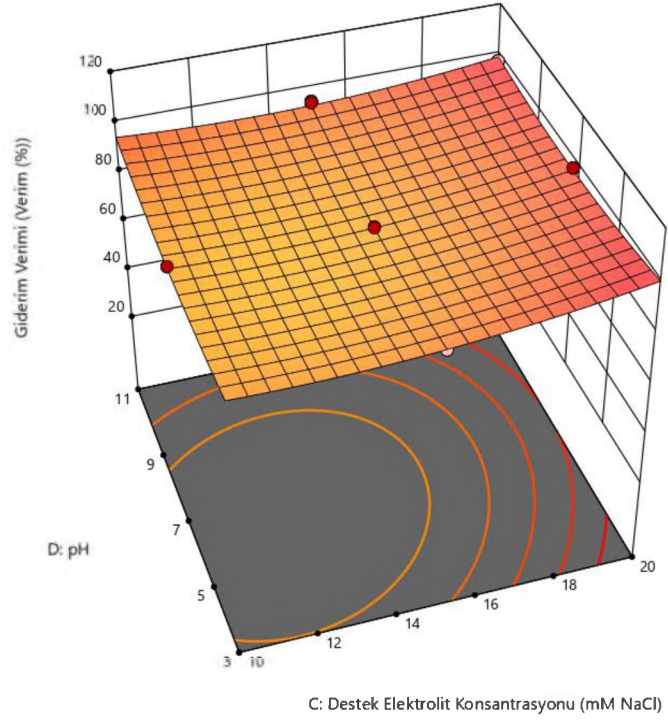
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

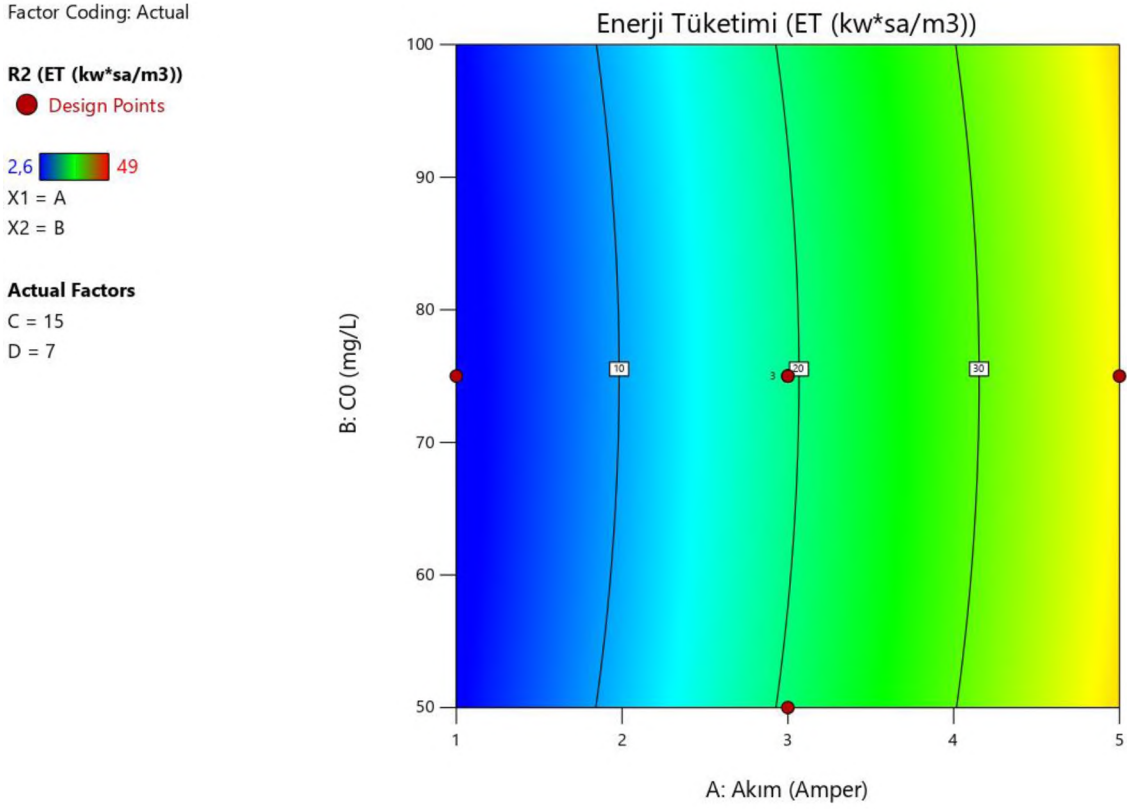
A = 3

B = 75



Şekil 4.45: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.7 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.46: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.46 ve Şekil 4.47’de pH’ın 7 DEK’in 15 mM olması durumundaki akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderim için gerekli olan enerji tüketimine etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında A’nın artırılması durumunda enerji tüketiminin arttığı başlangıç boya konsantrasyonunun ise çok bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonunun enerji tüketimine sınırlı şekilde etki ettiği Tablo 4.12’de verilen ANOVA testi F değerleri kısmında da görülmektedir. Akım 1 A olduğunda enerji tüketimi 10 kW*sa/m^3 ’ün altında iken Akım 5 A’ya çıkartıldığında enerji tüketimi 35 kW*sa/m^3 ’ün üzerine ulaşmıştır. Akımın artırılması verimi olumlu yönde etkilese de enerji tüketimini arttırmıştır. Yüksek akımda çalışıldığında, anodik olarak çözünmeler oluşur, bu çözünmeler sonucu boyar madde artırımının artışını sağlayacak hidroksi-katyonik komplekslerin miktarda artar ve buna bağlı olarak akımın artırılması enerji tüketimini de artırır [98].

Factor Coding: Actual

R2 (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

2,6  49

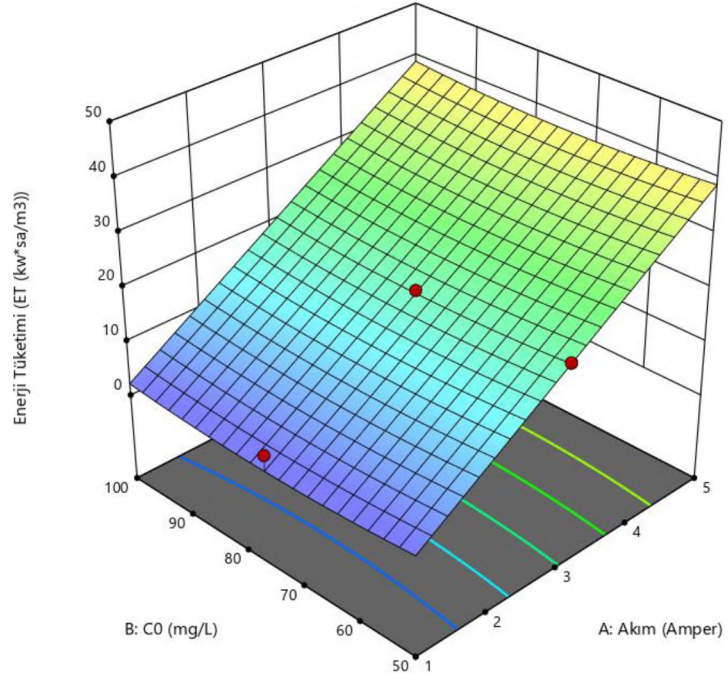
X1 = A

X2 = B

Actual Factors

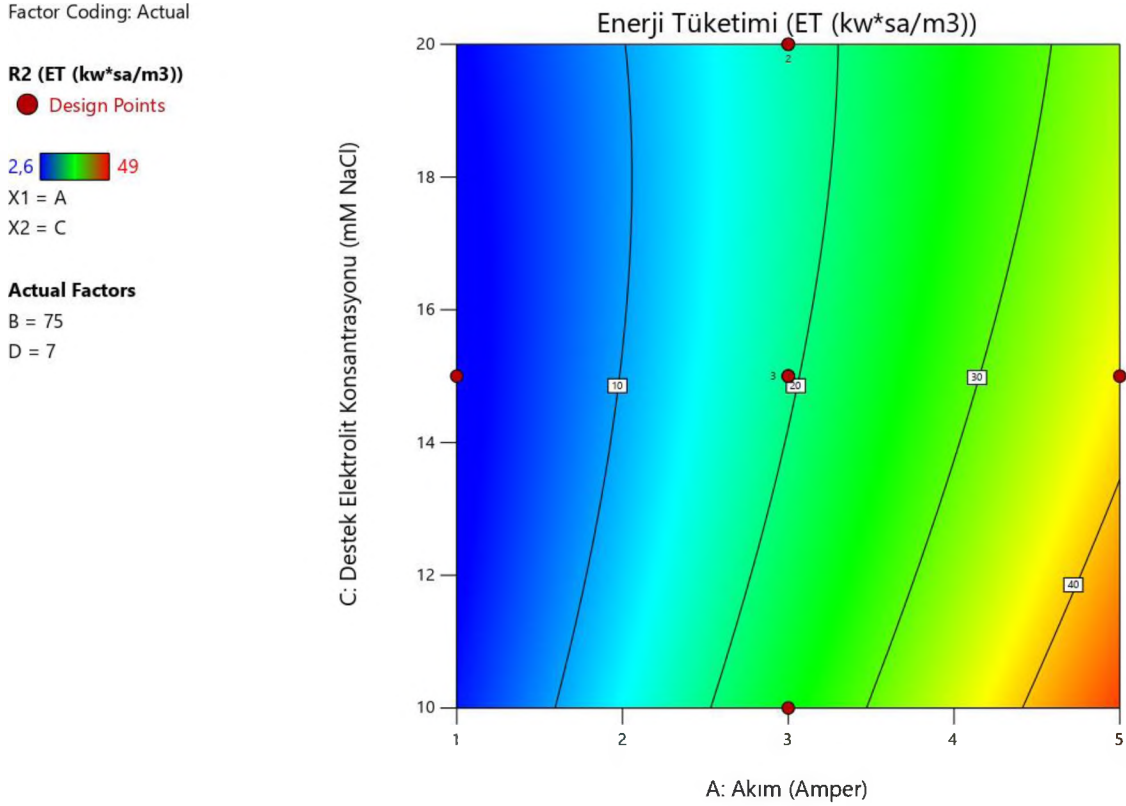
C = 15

D = 7



Şekil 4.47: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.8 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi İçin Gereklİ Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.48: Akım ve Destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’da pH’ın 7 başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve DEK’in boyar madde giderimi için gerekli olan enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK’in artırılması ve A’nın azaltılması durumunda enerji tüketiminin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Yüksek DEK’te ve düşük akımda enerji tüketimi 10 kW*sa/m³ ün altındadır. Bilindiği üzere EOP iletkenliğe ve enerjiye dayalı bir sistemdir bu sebepten dolayı iletkenlik ne kadar artarsa direnç düşer ve elektron alışverişi o kadar rahatlar bu olay ise enerji tüketimini olumlu şekilde etkilemektedir. Akım ve DEK’in enerji tüketimine etkisini ayrı ayrı incelediğimizde Tablo 4.12’de verilen ANOVA tablosundaki F değerleri sütununda görüldüğü gibi Akımın etkisi DEK’ten daha etkilidir. Enerji tüketiminin en yüksek olduğu 45 kW*sa/m³ ün üzerine ulaştığı kısma bakarsak düşük DEK’te ve yüksek A’da olduğu görülmektedir. Düşük iletkenlik ve yüksek akım enerji tüketimini olumsuz etkilemektedir.

DEK konsantrasyonunun azalması iltkenliği dūşürdüđünden enerji artışına sebebiyet vermektedir, literatürde konuyla ilgili çalışmalar mevcuttur [99].

Factor Coding: Actual

R2 (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

2,6  49

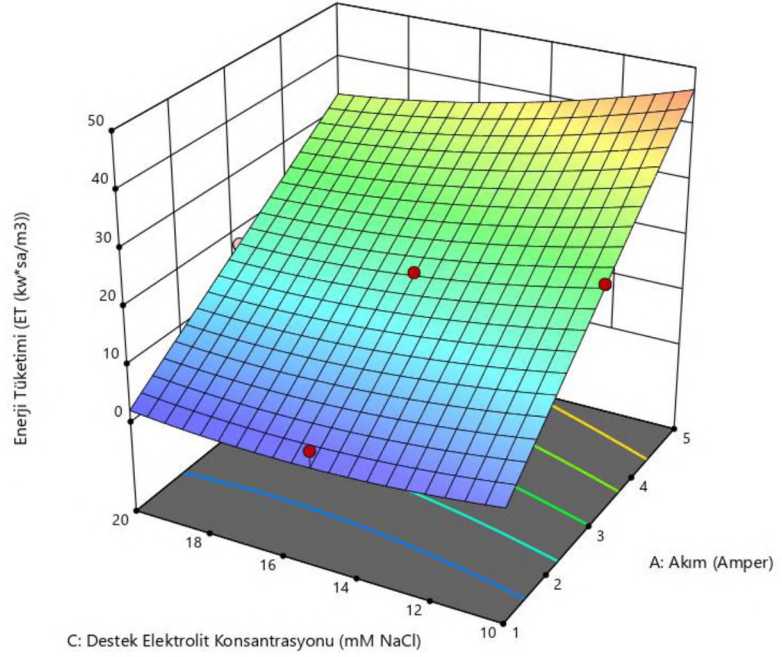
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

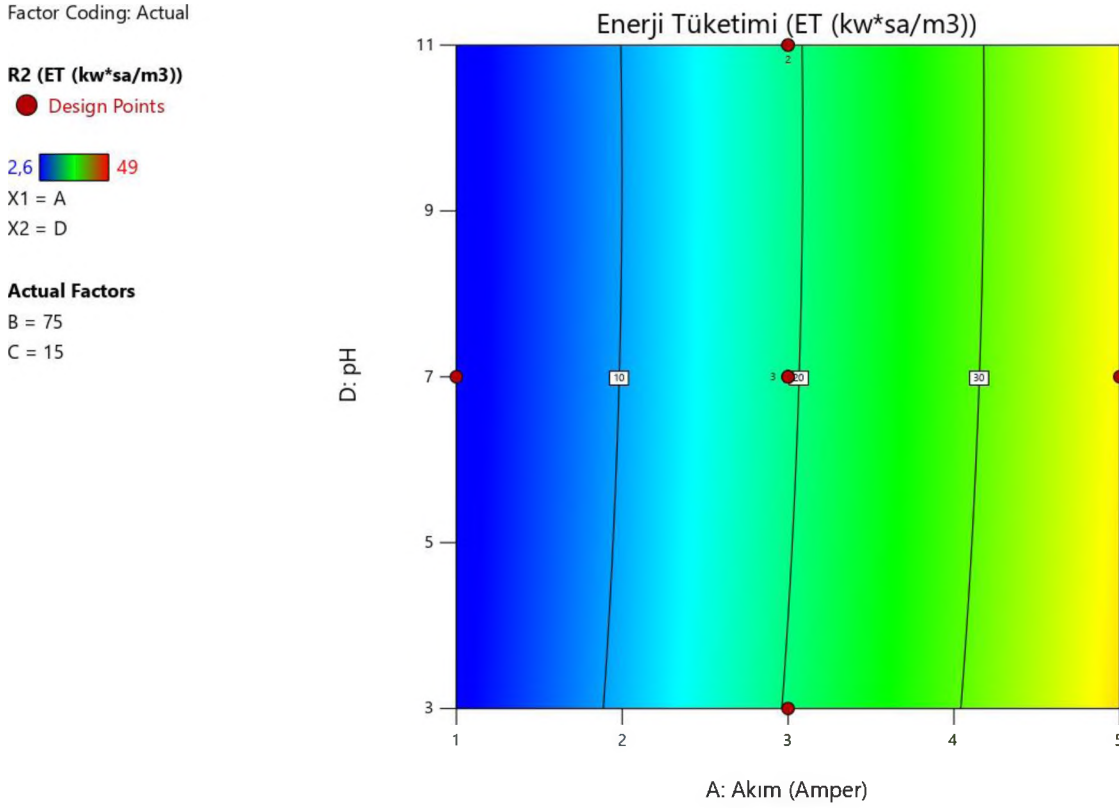
B = 75

D = 7



şekil 4.49: Akım ve Destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketime etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.9 Akım ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.50: Akım ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisi gösteren kontur grafiği

Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de DEK'in 15 mM, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve pH'ın boyar madde giderimi için gerekli enerji tüketimi olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'ın gözle görülür derecede bariz bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Tablo 4.12'de ki ANOVA tablosu incelendiğinde sayısal verilerde pH etkisinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Grafikler incelendiğinde akımın artırılmasının enerji tüketimini arttırdığı ve olumsuz etkilediği görülmektedir. Başlangıç pH sınırın hidrosit iyonlarının kararlılığını etkileyerek giderimi etkilediği ancak enerji tüketimine herhangi bir etkisinin olmadığı literatürdeki çalışmalar incelendiğinde görülmüştür [94].

Factor Coding: Actual

R2 (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

2,6  49

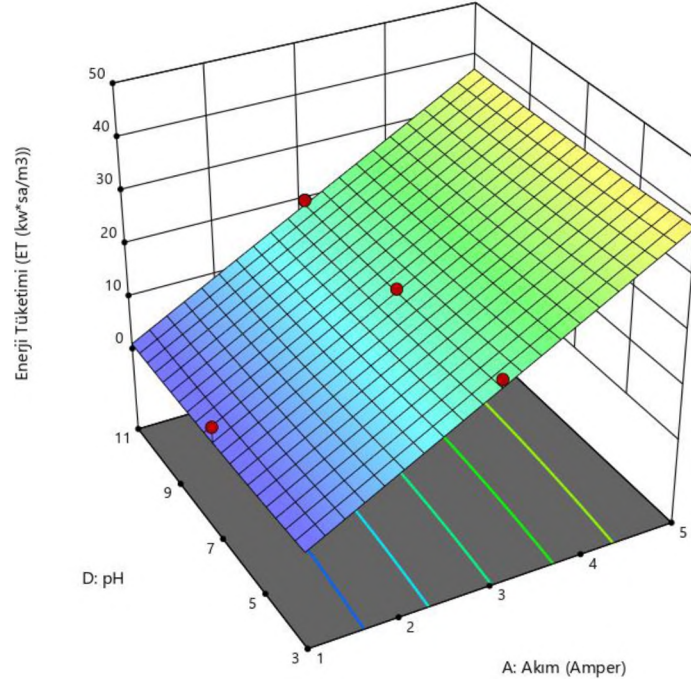
X1 = A

X2 = D

Actual Factors

B = 75

C = 15



Şekil 4.51: Akım ve pH'in M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisi gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.10 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi

Factor Coding: Actual

R2 (ET (kw*sa/m3))

● Design Points

2,6 49

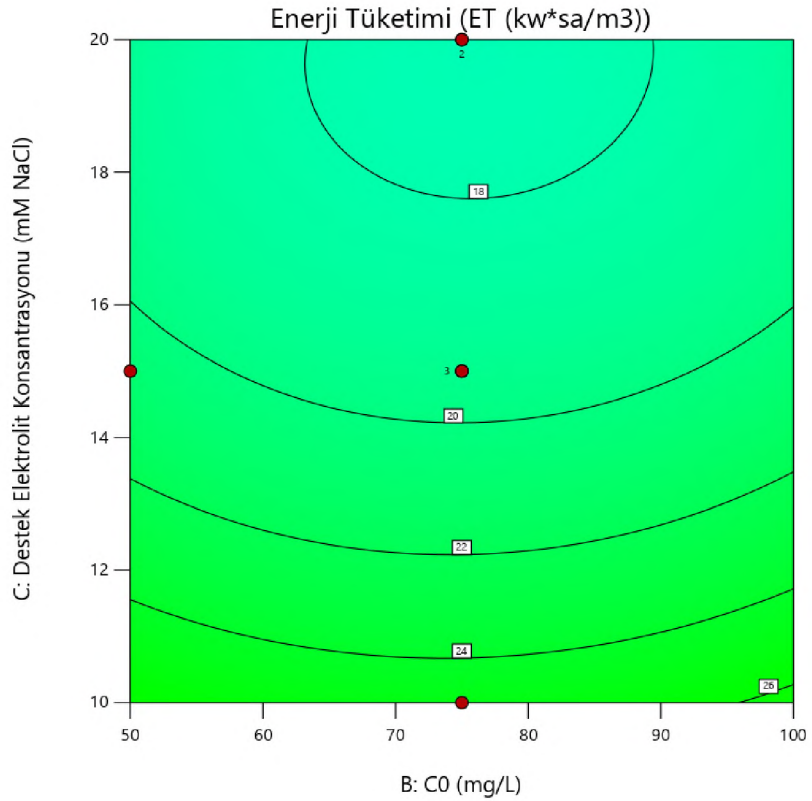
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

A = 3

D = 7



Şekil 4.52: Başlangıç boya konsantrasyonu ve Destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te akımın 3 A, pH'ın 7 olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve DEK'in boyar madde giderim için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK'in artırılmasının iletkenliği artırmasından kaynaklı olarak enerji tüketimine olumlu etkisi görülebilir. Başlangıç boya konsantrasyonu enerji tüketimine etkisinin sınırlı olduğu Tablo 4.12'da ki ANOVA testi F değerleri sütununda da görülmektedir. Düşük DEK'te enerji tüketimi 24 kW*sa/m³ ün üzerinde iken, bu değer DEK artırıldığında 18 kW*sa/m³ ve altına düştüğü görülmektedir.

Factor Coding: Actual

R2 (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

2,6  49

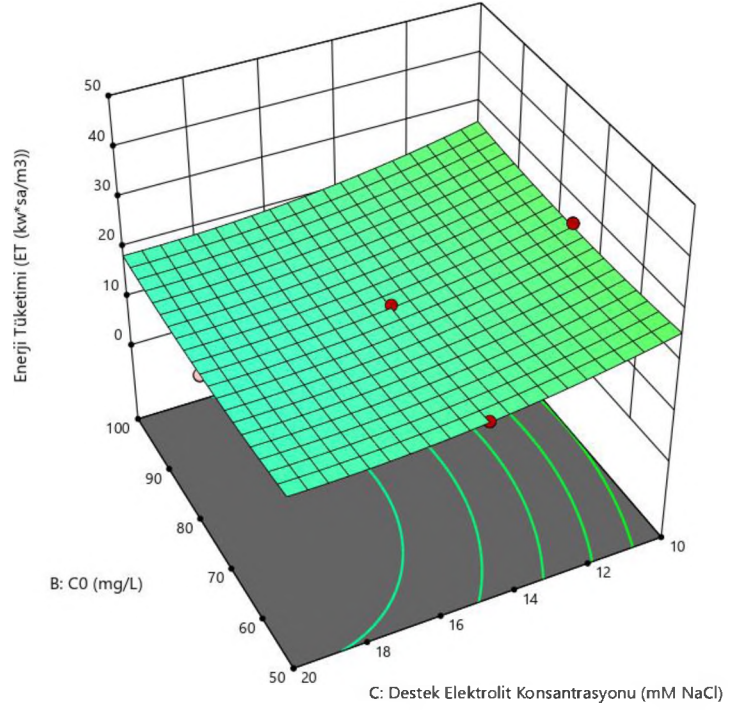
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

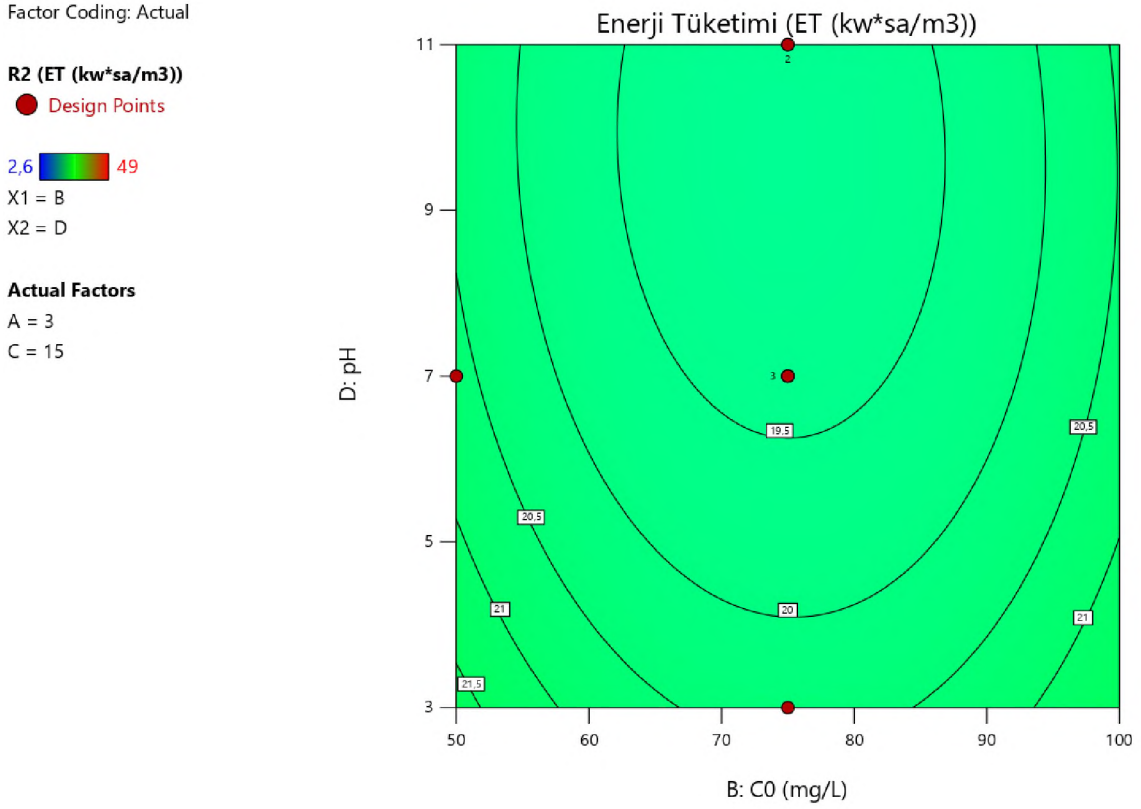
A = 3

D = 7



Şekil 4.53: Başlangıç boya konsantrasyonu ve Destek elektrolit konsantrasyonunun M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.11 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.54: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'te akımın 3 A, DEK'in 15mM olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın boyar madde giderimi için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Tablo 4.11 – 4.12'de verilen ANOVA tablolarının F değerleri sütununa ve verilen grafiklere bakıldığında başlangıç boya konsantrasyonunun boyar madde giderim verimi üzerinde etkili olduğu fakat enerji tüketimi için incelendiğinde başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın etkilerinin sınırlı olduğu görülmektedir. Ancak çok az derecede olsa düşük boyar madde başlangıç boya konsantrasyonu ve düşük pH'da enerji tüketimi yüksek pH derecesine göre fazladır. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda pH'ın giderim verimi üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu ancak enerji tüketiminde sınırlı etkiye sahip olduğunu göstermiştir [100].

Factor Coding: Actual

R2 (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

2,6  49

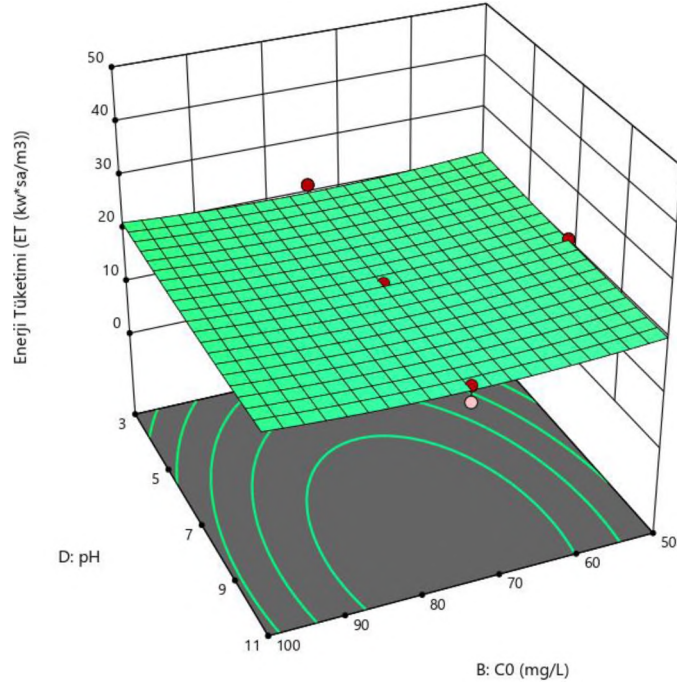
X1 = B

X2 = D

Actual Factors

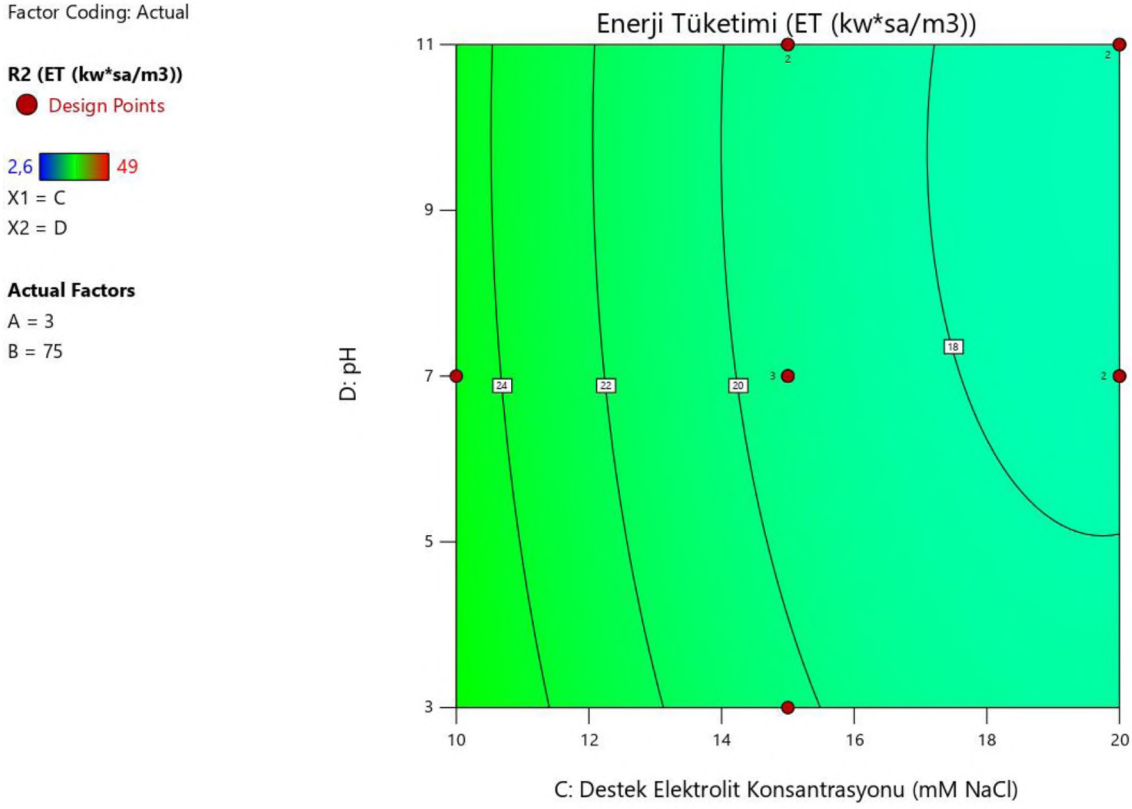
A = 3

C = 15



Şekil 4.55: Başlagıç boya konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.12 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Malahit Yeşili Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.56: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.56 ve Şekil 4.57'de akımın 3 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki DEK'in ve pH'ın boya madde giderimi için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'ın ekstra bir etkisinin olmadığı ancak asidik koşullara göre bazik koşullarda sınırlı şekilde olumlu yönde etki ettiği görülebilir. Önceki grafiklerde ve Tablo 4.12'de ki ANOVA tablosunda da görüldüğü üzere DEK'in artması ile iletkenlik doğru oranda arttığından enerji tüketimi azalır ve enerji tüketimi daha verimli bir hal alır. DEK'in azaltılıp iletkenliğin düşürülmesinin ise enerji tüketimini olumsuz etkilediği görülmektedir [100].

Factor Coding: Actual

R2 (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

2,6  49

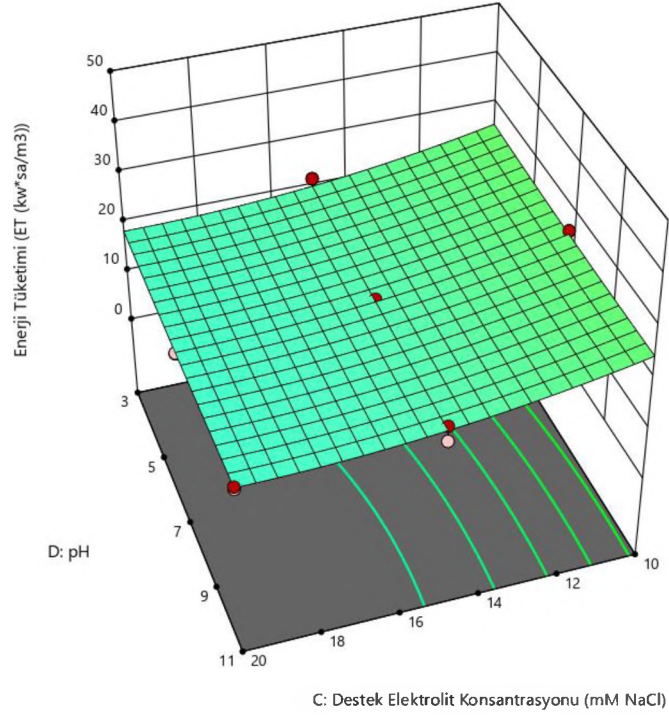
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

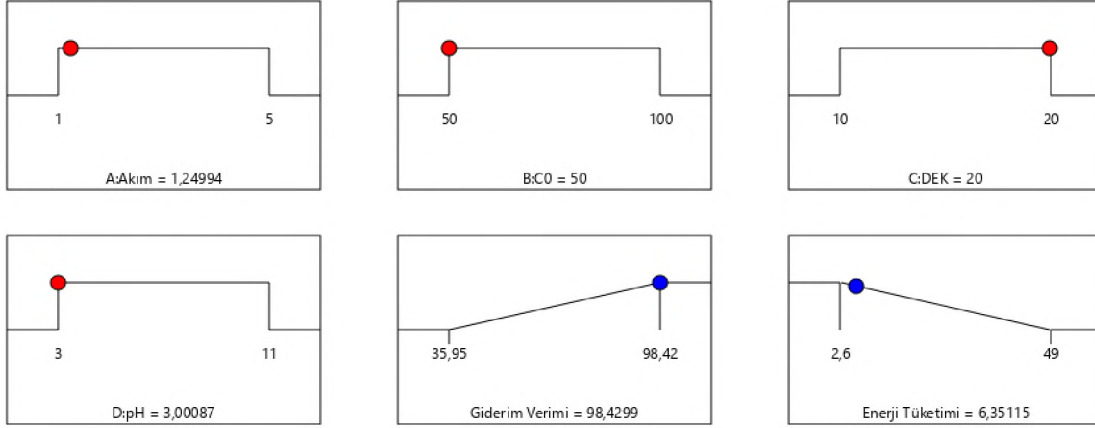
A = 3

B = 75



Şekil 4.57: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın M.Y giderimi için gerekli enerji tüketimine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.2.13 Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Giderimi İçin Olan Optimum Koşulların İncelenmesi



Şekil 4.58: EOP ile malahit yeşili giderimi için optimum çalışma koşulları

Malahit yeşili boyar maddesinin EOP ile giderilmesindeki optimum koşullarda yani en az enerji tüketimi ile en yüksek verimin elde edilmesi istenilen şartlar incelendiğinde modelin ortaya koyduğu tablolar Şekil 4.58’de verilmiştir. Akımın 1,24 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/L, DEK’in 20 mM, pH’ın asidik seviyelere yakın 3 olması malahit yeşili boyar maddesi giderimin için model tarafından belirlenmiş optimum koşullardır.

4.3 Astrazon Kırmızısı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bu kısımda astrazon kırmızısının EOP ile giderimi ve bu giderim için gerekli olan enerji tüketimi incelenmiştir. Tablo 19’da Metilen mavisi boyar maddesinin EOP ile gideriminde deneysel tasarım matrisine göre yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimi (R1) ve enerji tüketimi (R2) sonuçları tablo 4.15’te verilmiştir.

Tablo 4.15: Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar (Astrazon Kırmızısı)

| | | Değişken1 | Değişken 2 | Değişken 3 | Değişken4 | Response1 | Response 2 |
|-----|-----|-----------|---------------------|----------------------------------|-----------|-----------|---------------|
| Std | Run | Akım | Boya Konsantrasyonu | Destek Elektrolit Konsantrasyonu | pH | R1 | R2 |
| | | Amper | mg/L | mM NaCl | | Verim (%) | ET (kw*sa/m3) |
| 6 | 1 | 1 | 50 | 10 | 3 | 44,22 | 1,55 |
| 15 | 2 | 5 | 100 | 20 | 3 | 96,84 | 13,83 |
| 23 | 3 | 3 | 50 | 15 | 7 | 91,8 | 7,2 |
| 4 | 4 | 5 | 50 | 20 | 11 | 97,24 | 14,58 |
| 29 | 5 | 3 | 75 | 15 | 7 | 80,82 | 7,5 |
| 20 | 6 | 3 | 75 | 20 | 11 | 83,19 | 6,55 |
| 27 | 7 | 3 | 75 | 15 | 11 | 76,54 | 7,5 |
| 26 | 8 | 1 | 50 | 20 | 11 | 40,84 | 1,133 |
| 21 | 9 | 3 | 75 | 20 | 7 | 89,06 | 6,5 |
| 17 | 10 | 1 | 100 | 20 | 3 | 70,11 | 1,133 |
| 1 | 11 | 1 | 100 | 10 | 3 | 25,94 | 1,583 |
| 14 | 12 | 5 | 50 | 10 | 3 | 94,81 | 19,666 |
| 18 | 13 | 1 | 75 | 15 | 7 | 33,42 | 1,3 |
| 25 | 14 | 3 | 75 | 20 | 11 | 85,48 | 6,5 |
| 24 | 15 | 1 | 50 | 10 | 11 | 27,012 | 1,5 |
| 5 | 16 | 5 | 50 | 20 | 11 | 94,97 | 14,083 |
| 28 | 17 | 5 | 50 | 10 | 11 | 96,63 | 19,66 |
| 8 | 18 | 1 | 50 | 20 | 3 | 68,68 | 1,133 |
| 9 | 19 | 1 | 100 | 20 | 11 | 36,92 | 1,133 |
| 12 | 20 | 3 | 75 | 10 | 7 | 79,77 | 9,55 |
| 16 | 21 | 5 | 100 | 10 | 11 | 82,58 | 20,083 |
| 2 | 22 | 5 | 100 | 10 | 3 | 89,59 | 20,5 |
| 30 | 23 | 5 | 50 | 20 | 3 | 96,65 | 13,333 |
| 10 | 24 | 3 | 75 | 20 | 7 | 82,15 | 6,35 |
| 7 | 25 | 3 | 75 | 15 | 7 | 81,06 | 7,9 |
| 19 | 26 | 3 | 75 | 15 | 7 | 81,43 | 7,6 |
| 22 | 27 | 1 | 100 | 10 | 11 | 16,21 | 1,5 |
| 13 | 28 | 3 | 75 | 15 | 3 | 82,66 | 7,2 |
| 3 | 29 | 5 | 75 | 15 | 7 | 97,31 | 17,275 |
| 11 | 30 | 3 | 75 | 15 | 11 | 74,47 | 8 |

Bu kısımda astrazon kırmızısının EOP ile giderimi ve bu giderim için gerekli olan enerji tüketimi incelenmiştir. Tablo 4.15'te astrazon kırmızısı boyar maddesinin EOP ile arıtma verimi performansı ve enerji tüketimi 3 ayrı mertebeden akımda, başlangıç boya konsantrasyonunda, DEK ve pH da elde sonuçlar ile ifade edilmiştir.

Tablo 4.15'te verilen bulgular BBD ile tetkik edildiğinde, boyar madde giderimi ve enerji tüketimi için yapılabilecek tanımlamanın kuadratik model olduğu görülmektedir. Verim ve tüketim yapılan model uygunsuzluğu test sonuçları Tablo 4.16 ve Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.16: Boyar madde giderimi için model uygunsuzluğu testi (Astrazon Kırmızısı)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|-----------------------|-----------------|----------|--------------------|-------------|---------------|-----------------|
| Doğrusal | 2891,83 | 19 | 152,20 | 29,08 | 0,0002 | |
| İki Faktör Etkileşimi | 1771,03 | 13 | 136,23 | 26,03 | 0.0003 | |
| Kuadratik | 290,98 | 9 | 32,33 | 6,18 | 0,0190 | Önerilen |
| Kübik | 0,0000 | 0 | | | | Aliased |
| Saf Hata | 31,40 | 6 | 5,23 | | | |

Tablo 4.17: Boyar madde gideriminde ki enerji tüketimi için model uygunsuzluğu testi (Astrazon Kırmızısı)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p> F | |
|-----------------------|-----------------|----------|--------------------|---------------|---------------|-----------------|
| Doğrusal | 46,98 | 19 | 2,47 | 42,67 | <0,0001 | |
| İki Faktör Etkileşimi | 15,18 | 13 | 1,17 | 20,16 | 0.0007 | |
| Kuadratik | 0,4475 | 9 | 0,0497 | 0,8581 | 0,5987 | Önerilen |
| Kübik | 0,0000 | 0 | | | | Aliased |
| Saf Hata | 0,3477 | 6 | 0,0579 | | | |

Boyar madde giderimi ve enerji tüketimlerinin tahmini için ortaya konulan kuadratik modelde kullanılan her bir terimin model üzerindeki etkisi ANOVA ile belirlenmiştir. ANOVA Tablo 4.18 ve Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4.18: Boyarmadde giderimi için yapılan ANOVA testi sonuçları (Astrazon Kırmızısı)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | P>F | |
|-------------------------------------|-----------------|-----------|--------------------|--------------|--------------------|---------------|
| Model | 17483,47 | 14 | 1248,82 | 58,10 | < 0.0001 | önemli |
| A-Akım | 11771,36 | 1 | 11771,36 | 547,70 | < 0.0001 | |
| B-Başlangıç Boya Konsantrasyonu | 175,49 | 1 | 175,49 | 8,17 | 0,0120 | |
| C- Destek Elektrolit Konsantrasyonu | 942,65 | 1 | 942,65 | 43,86 | < 0.0001 | |
| D-pH | 528,07 | 1 | 528,07 | 24,57 | 0,0002 | |
| AB | 3,91 | 1 | 3,91 | 0,1821 | 0,6757 | |
| AC | 392,48 | 1 | 392,48 | 18,26 | 0,0007 | |
| AD | 356,21 | 1 | 356,21 | 16,57 | 0,0010 | |
| BC | 95,34 | 1 | 95,34 | 4,44 | 0,0524 | |
| BD | 6,34 | 1 | 6,34 | 0,2952 | 0,5949 | |
| CD | 43,17 | 1 | 43,17 | 2,01 | 0,1768 | |
| A ² | 798,63 | 1 | 798,63 | 37,16 | < 0.0001 | |
| B ² | 27,76 | 1 | 27,76 | 1,29 | 0,2736 | |
| C ² | 0,9892 | 1 | 0,9892 | 0,0460 | 0,8330 | |
| D ² | 3,53 | 1 | 3,53 | 0,1645 | 0,6908 | |
| Kalıntı | 322,39 | 15 | 21,49 | | | |
| <i>Model Uyumsuzluğu</i> | 290,98 | 9 | 32,33 | 6,18 | 0,0190 | önemsiz |
| Saf Hata | 31,40 | 6 | 5,23 | | | |
| Toplam | 17805,86 | 29 | | | | |

Tablo 4.19: Boyar madde gideriminde ki enerji tüketimi için yapılan ANOVA testi sonuçları (Astrazon Kırmızısı)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F | |
|------------------------------------|-----------------|-----------|--------------------|----------------|--------------------|---------------|
| Model | 1210,81 | 14 | 86,49 | 1631,45 | < 0.0001 | önemli |
| A-Akım | 1015,82 | 1 | 1015,82 | 19162,08 | < 0.0001 | |
| B-Başlangıç Boya Konsantrasyonu | 0,1960 | 1 | 0,1960 | 3,70 | 0,0737 | |
| C-Destek Elektrolit Konsantrasyonu | 44,89 | 1 | 44,89 | 846,77 | < 0.0001 | |
| D-pH | 0,1944 | 1 | 0,1944 | 3,67 | 0,0747 | |
| AB | 0,1813 | 1 | 0,1813 | 3,42 | 0,0842 | |

Tablo 4.19 (devam)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | SD | Kareler Ortalaması | F Değeri | P>F | |
|--------------------------|-----------------|-----------|--------------------|----------|----------|---------|
| AC | 27,91 | 1 | 27,91 | 526,46 | < 0.0001 | |
| AD | 0,1257 | 1 | 0,1257 | 2,37 | 0,1444 | |
| BC | 0,0248 | 1 | 0,0248 | 0,4675 | 0,5046 | |
| BD | 0,0368 | 1 | 0,0368 | 0,6937 | 0,4180 | |
| CD | 0,3297 | 1 | 0,3297 | 6,22 | 0,0248 | |
| A ² | 6,80 | 1 | 6,80 | 128,21 | < 0.0001 | |
| B ² | 0,2022 | 1 | 0,2022 | 3,81 | 0,0698 | |
| C ² | 0,3903 | 1 | 0,3903 | 7,36 | 0,0160 | |
| D ² | 0,0580 | 1 | 0,0580 | 1,09 | 0,3120 | |
| Kalıntı | 0,7952 | 15 | 0,0530 | | | |
| <i>Model Uyumsuzluğu</i> | 0,4475 | 9 | 0,0497 | 0,8581 | 0,5987 | önemsiz |
| Saf Hata | 0,3477 | 6 | 0,0579 | | | |
| Toplam | 1211,61 | 29 | | | | |

Yapılan ANOVA testlerinde boyar madde arıtma verimini ve enerji tüketimini tahmin etmek amacıyla oluşturulmuş bu model ele alındığında %0.01'den daha küçük ihtimalle modelin dışında sonuçlar çıkacağı görülmüştür.

Verim için oluşturulmuş olan modelde ele alınan her parametrenin önem derecesi, Tablo 4.18'de ve Tablo 4.19'da verilen F değerleri ve p>F değerleri ile belirlenmektedir. Bu durumda oluşturulan ANOVA tablolarına bakılırsa en yüksek akımın, daha sonrasında DEK'in diğer değişkenlerden daha fazla etkili olduğu görülmektedir.

Boyar madde giderim verimi üzerine tahminde bulunmak için BBD tarafından oluşturulup verilen formüllerde reel değişkenler için eşitlik 4.9'daki gibi, kodlanmış değişkenler için tavsiye edilen değişkenler için eşitlik 4.10'daki gibi gösterilebilir.

Enerji tüketimi üzerine tahminde bulunmak için ise aynı programda oluşturulan gerçek ve kodlanmış değişkenler için eşitlik 4.11 ve 4.12'deki gibi ifade edilebilir.

Eşitliklerdeki değişkenler *A*, *B*, *C* ve *D* sırası ile akım, başlangıç boya konsantrasyonu, DEK ve pH'ı ifade etmektedir.

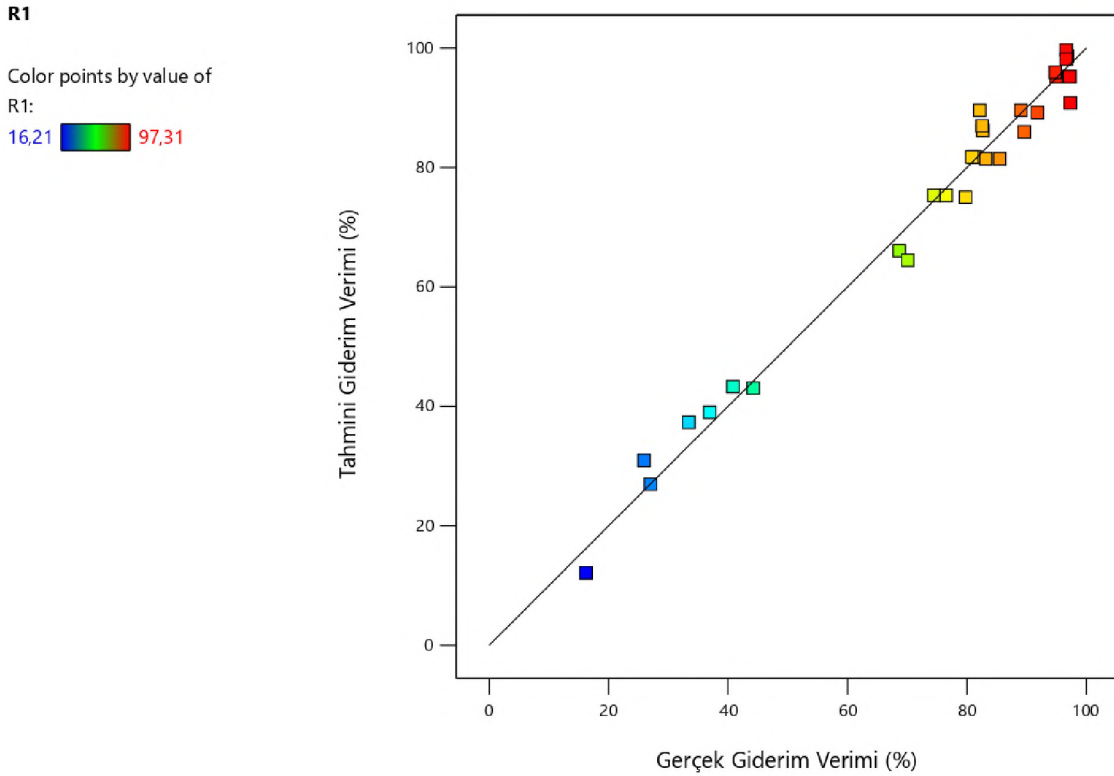
$$\begin{aligned} \text{Giderim Verimi Gerçek Değişkenler İçin Eşitlik} = & 40,29909 *A + 42,56978 *B - 1,37366 *C \\ & + 1,37884 *D - 0,581908 *AB + 0,010658 *AC - 0,520365 *AD + 0,619669 *BC + 0,021043 \\ & *BD - 0,006786 *CD - 0,083140 *A^2 - 4,42297 *B^2 + 0,006204 *C^2 + 0,021279 *D^2 - \\ & 0,062850 \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \text{Giderim Verimi Kodlanmış Değişkenler İçin Eşitlik} = & 81,77 *A + 26,73 *B - 3,57 *C \\ & + 7,26 *D - 5,44 *AB + 0,5329 *AC - 5,20 *AD + 4,96 *BC + 2,63 *BD - 0,6786 *CD - 1,66 \\ & *A^2 - 17,69 *B^2 + 3,88 *C^2 + 0,5320 *D^2 - 1,01 \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \text{Giderimdeki Enerji Tüketimi Gerçek Değişkenler İçin Eşitlik} = & -1,97022 *A + 3,30536 *B \\ & + 0,086019 *C - 0,327049 *D + 0,033650 *AB + 0,002294 *AC - 0,138761 *AD + 0,011642 \\ & *BC - 0,000339 *BD - 0,000517 *CD + 0,007266 *A^2 + 0,408031 *B^2 - 0,000529 *C^2 \\ & + 0,013366 *D^2 - 0,008053 \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \text{Giderimdeki Enerji Tüketimi Kodlanmış Değişkenler İçin Eşitlik} = & + 7,66 *A + 7,85 *B \\ & + 0,1195 *C - 1,58 *D + 0,1043 *AB + 0,1147 *AC - 1,39 *AD + 0,0931 *BC - 0,0424 *BD - \\ & 0,0517 *CD + 0,1453 *A^2 + 1,63 *B^2 - 0,3309 *C^2 + 0,3341 *D^2 - 0,1289 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Yukarıdaki verilen eşitlik 4.9 – 4.12 kullanılarak hesaplanan tahmini değerler ile gerçek değerlerin kıyaslanması giderim verimi için Şekil 4.59’da enerji tüketimi için ise Şekil 4.60’ta gösterilmiştir.



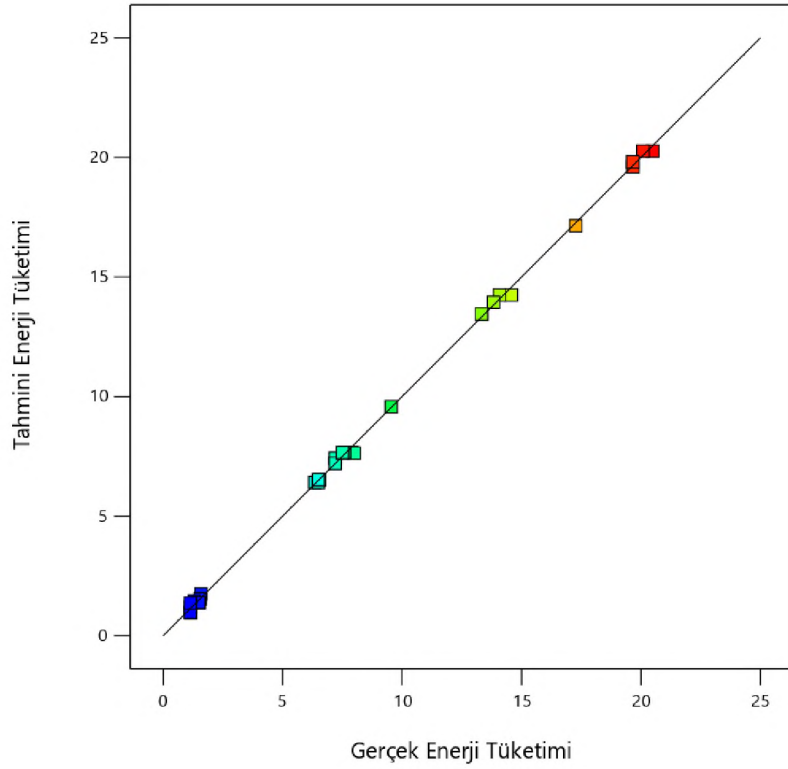
Şekil 4.59: Boyar madde giderimi için deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Astrazon Kırmızıtsı)

R²

Color points by value of

R²:

1,133  20,5



Şekil 4.60: Boyar madde giderimi için sarf edilen enerjinin deneysel ve model sonuçlarının karşılaştırılması (Astrazon Kırmızısı)

Şekil 4.59 ve Şekil 4.60 incelendiğinde elde edilen tahmini değerler ile gerçek değerler örtüşmektedir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak renk giderim verimi ve enerji tüketimi ile ilgili tavsiye edilen modelin uygunluğunun analiz edilmesi için BBD ile belirlenmiş Tablo 4.20 ve Tablo 4.21’de verilen kuadratik modelin uygulununun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel sonuçlar değerlendirilmelidir.

Tablo 4.20: Boyar madde giderimi için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Astrazon Kırmızısı)

| | | | |
|---|---------|---|---------|
| Std. Dev. | 4,64 | R² (Belirtme Katsayısı) | 0,9819 |
| Mean | 73,28 | R²_{Adj} (Düzeltilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9650 |
| C.V (%) (Varyasyon Katsayısı) | 6,33 | R²_{Pred} (Tahmin Edilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,8878 |
| PRESS (Tahmini Kalıntı Hata Kareler Toplamı) | 1997,66 | Adeq Precision (Yeterli Hassasiyet) | 26,7054 |

Tablo 4.21: Boyar madde gideriminde tüketilen enerji için önerilen kuadratik modelin uygunluğunun test edilmesi amacıyla kullanılan istatistiksel veriler (Astrazon Kırmızısı)

| | | | |
|---|--------|---|----------|
| Std. Dev. | 0,2302 | R² (Belirtme Katsayısı) | 0,9993 |
| Mean | 8,44 | R²_{Adj} (Düzeltilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9987 |
| C.V (%) (Varyasyon Katsayısı) | 2,73 | R²_{Pred} (Tahmin Edilmiş Belirtme Katsayısı) | 0,9965 |
| PRESS (Tahmini Kalıntı Hata Kareler Toplamı) | 4,24 | Adeq Precision (Yeterli Hassasiyet) | 118,6666 |

Tablo 4.20 ve Tablo 4.21'e bakıldığında R² değerlerinin sırası ile 0,9819 ve 0,9993 olması, bağımsız değişkenlerin, bağımlı değişkenler üzerinde meydana gelen etkilerin ve değişimlerin Tablo 4.20'de %98, Tablo 4.21'de %99' un üzerinde olduğunu açıklamaktadır.

Her iki tabloda da hesaplanan R²_{adj} değerlerine bakıldığında R² değerleri ile yakın oldukları görülmektedir bu oranlar Tablo 4.20'de %1,72 ve Tablo 4.21'de %0,06 dur. Bu oranların düşük çıkması ortaya konulan model sonucunda tahmini olarak hesaplanmış verimlerin ve tüketimlerin, yapılan deneyler sonucu elde edilen gerçek verileri çok iyi şekilde yansıttığı görülmektedir.

Tablo 4.20'de C.V(%) değerinin 6.33, Tablo 4.21'de 2.73 olması standart sapmaların ortalamaya göre çok düşük bir değerde değiştiğini, giderim verimi ve enerji tüketimi için oluşturulan modellerin uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.20 ve Tablo 4.21'e bakıldığında, R²_{adj} ve R²_{pred} değerleri arasındaki farkın 0,2'den az olması, oluşturulacak modelin en iyi şekilde tayin edilmesi sırasında hesaplanan en küçük PRESS değerlerinin 4'ün üzerinde olması giderim verimi ve enerji tüketimi için oluşturulan modellerin güvenilir şekilde kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Elde edilen veriler sonucunda, ortaya konulan modelin ve bu modelin elde edilmesi sırasında kullanılan akım, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve destek elektrolit konsantrasyonu gibi bağımsız değişkenlerin ve bu değişkenlerin analizlerde kullanılan minimum, orta ve maksimum değerlerinin dikkate alınması kaydı ile giderim verimi tahmini ve enerji tüketimi tahmini amacı ile kullanılabilir olduğu kanısına ulaşılmıştır.

Analizlerde kullanılan bağımsız değişkenlerin giderim verimine ve enerji tüketimine olan etkileri Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de gösterilmiştir.

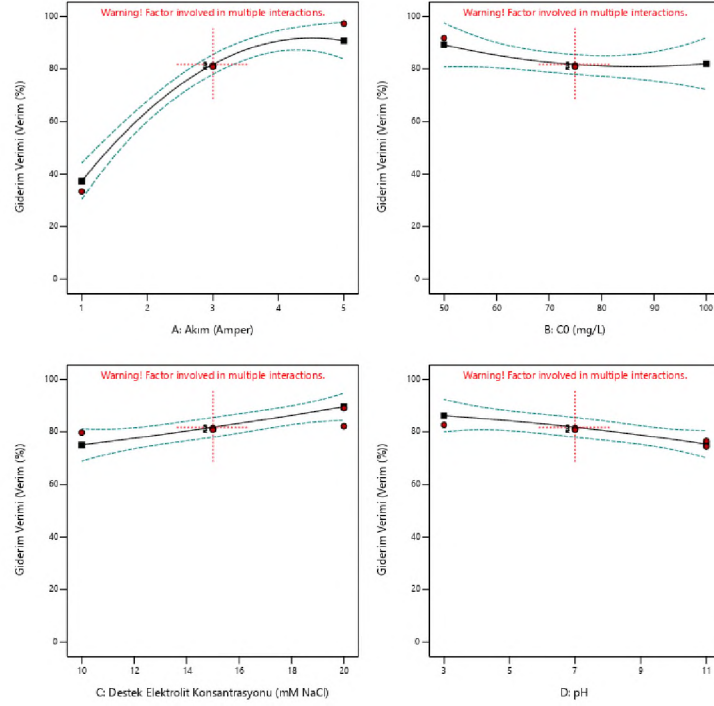
Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim (%))

● Design Points
- - - 95% CI Bands

Actual Factors

A = 3
B = 75
C = 15
D = 7



Şekil 4.61: Her bir değişkenin ayrı ayrı boyar madde giderim verimine olan etkileri (Astrazon Kırmızısı)

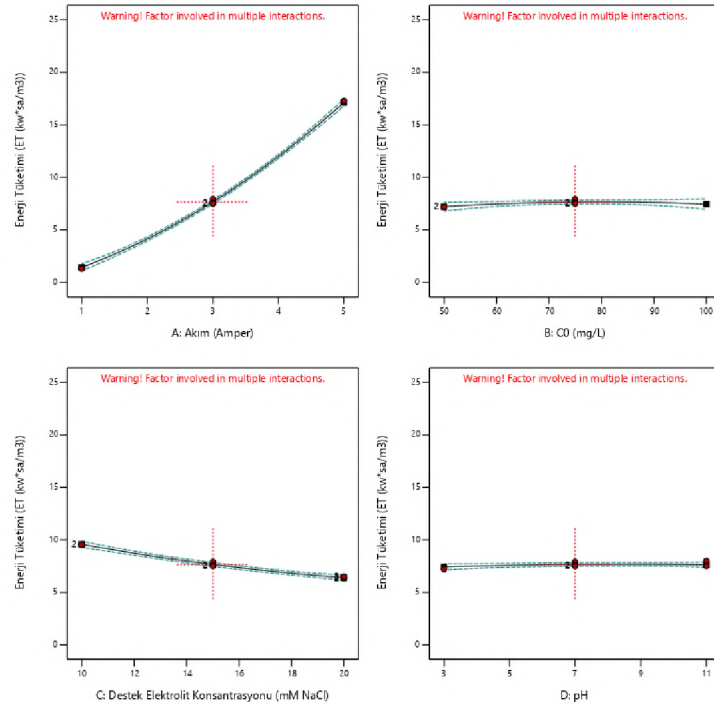
Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

● Design Points
- - - 95% CI Bands

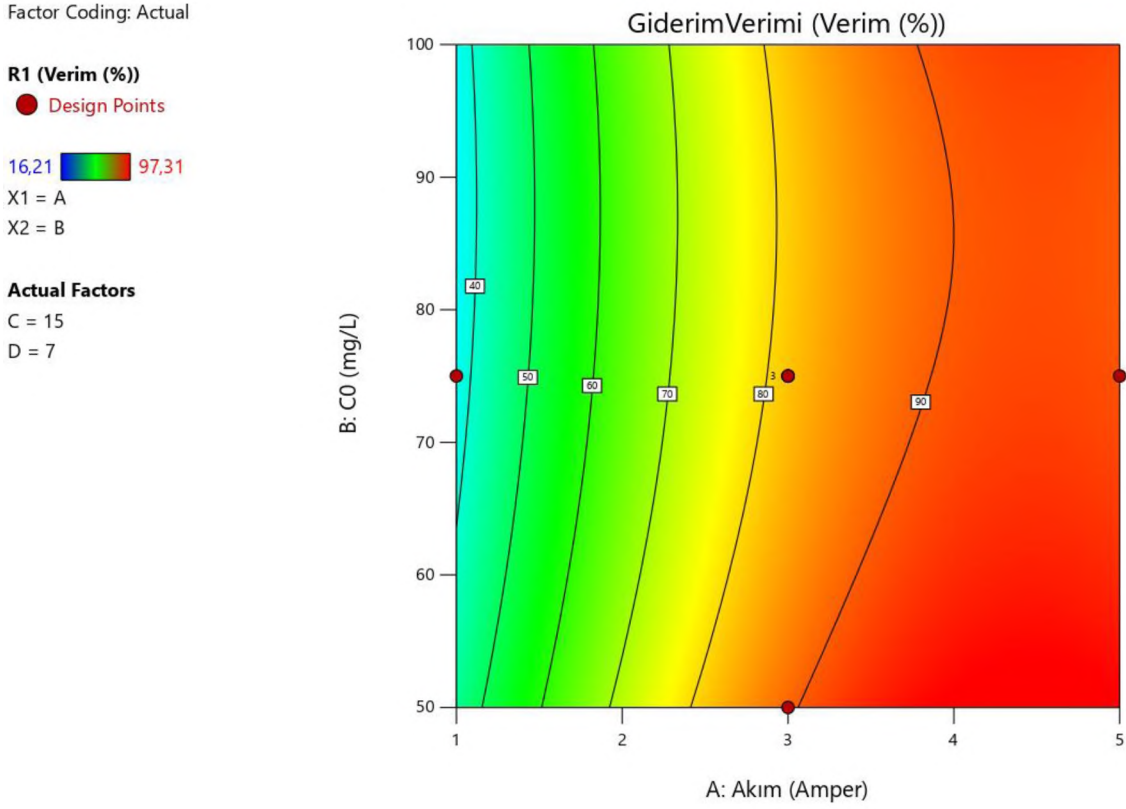
Actual Factors

A = 3
B = 75
C = 15
D = 7



Şekil 4.62: Her bir değişkenin ayrı ayrı boyar madde giderilmesindeki enerji tüketimine olan etkileri (Astrazon Kırmızısı)

4.3.1 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.63: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'te pH'ın 7 DEK'in 15 mM olması durumundaki akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun boyar madde giderim verime olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılması A'nın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Akım 1 A ve başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L olduğunda verim %40'nin altında iken Akım 5 A'ya çıkartılıp başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L' ye düşürüldüğünde giderim verimi %90'ın üzerine ulaşmıştır. Tablo 4.18'de verilen ANOVA tablosunda başlangıç boya konsantrasyonunun verime etkisinin düşük ve sınırlı olduğu görülmektedir. Bu sebepten dolayı konsantrasyonun artması 3A' den sonra verime çok fazla bir etki etmediği görülmüştür. Akım EOP için en önemli etkenlerden biridir çünkü elektrotlar arası elektron transferi akımın artış gücüyle doğru orantılıdır elektron alışverişi ne kadar hızlı ve fazla olursa verimde artar literatürde yapılan çalışmalarda akımın giderime etkisi bir çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir [101].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

16,21  97,31

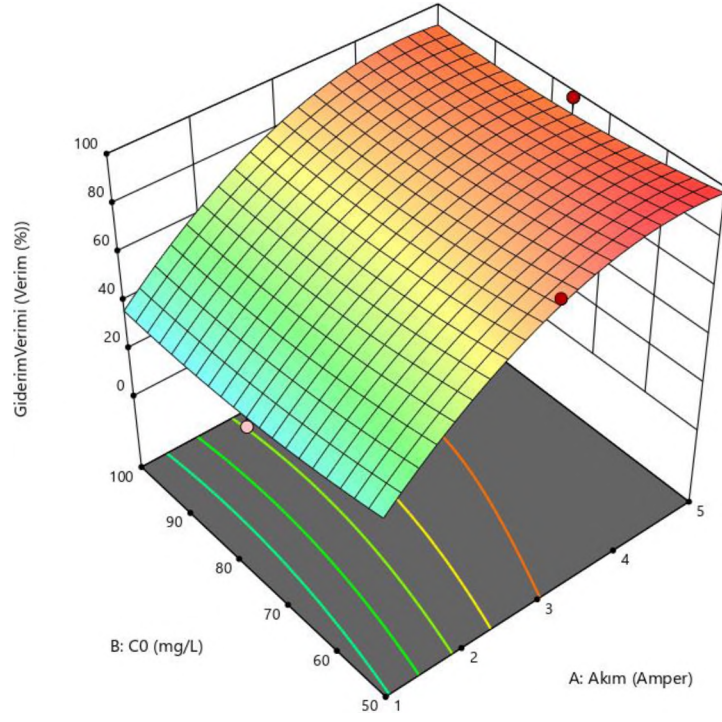
X1 = A

X2 = B

Actual Factors

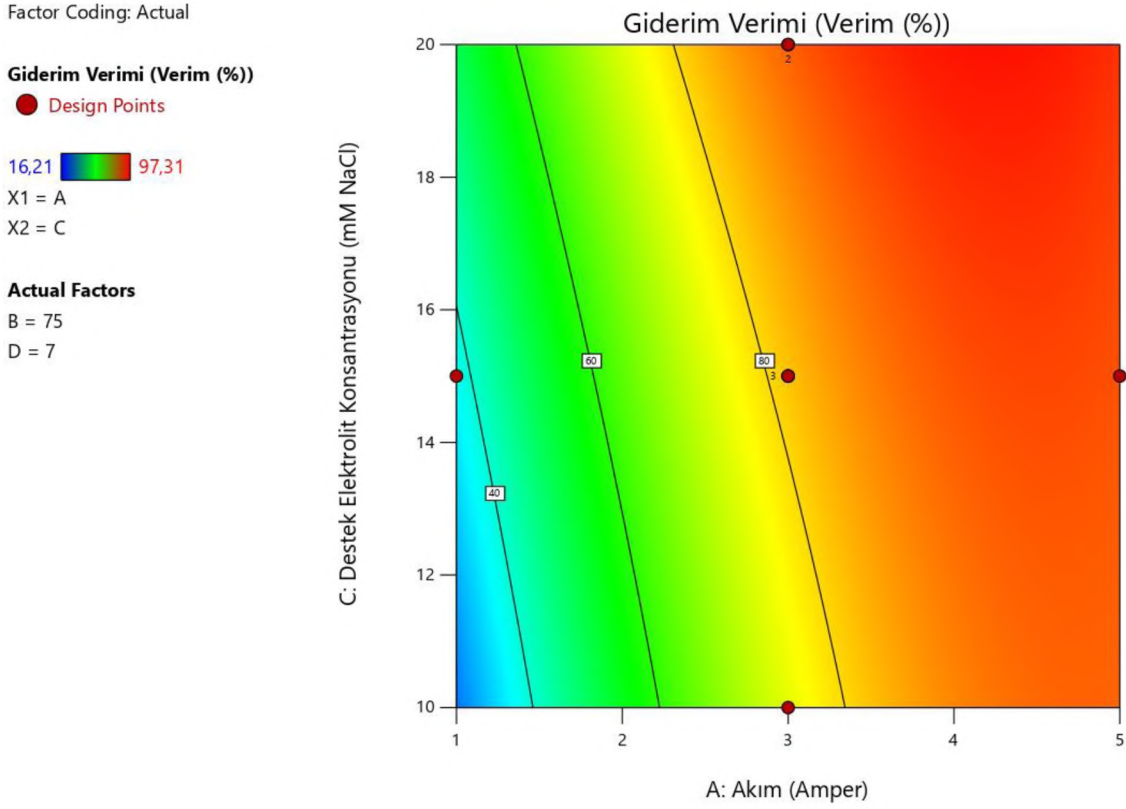
C = 15

D = 7



Şekil 4.64: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.2 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.65: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.65 ve Şekil 4.66’da pH’ın 7 başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve DEK’in boya madde giderim verime olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK’in ve A’nın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Akım 1 A ve DEK 10 mM olduğunda verim %40’nin altında iken Akım 5 A’ya, DEK 20 mM’ ye çıkarıldığında giderim verimi %90’in üzerine ulaşmıştır. Burada EOP’de iletkenliğin önemi de görülmektedir. Elektron alışverişinin rahat olduğu ortamda giderim daha verimli hale gelmektedir. Çözelti iletkenliği destek elektrolit konsantrasyonundaki artış ile doğru orantılıdır, iletkenlik esaslı üzerine kurulmuş EOP de elektron alışverişinin hızlı ve etkili olması verimi artırmaktadır. Günaslan ve arkadaşlarının 2023 te yaptığı çalışmada DEK’in artırılmasının verimi arttırdığı da Şekil 4.65 ve Şekil 4.66’da görülen grafiği desteklemektedir [99].

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim %)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

16,21  97,31

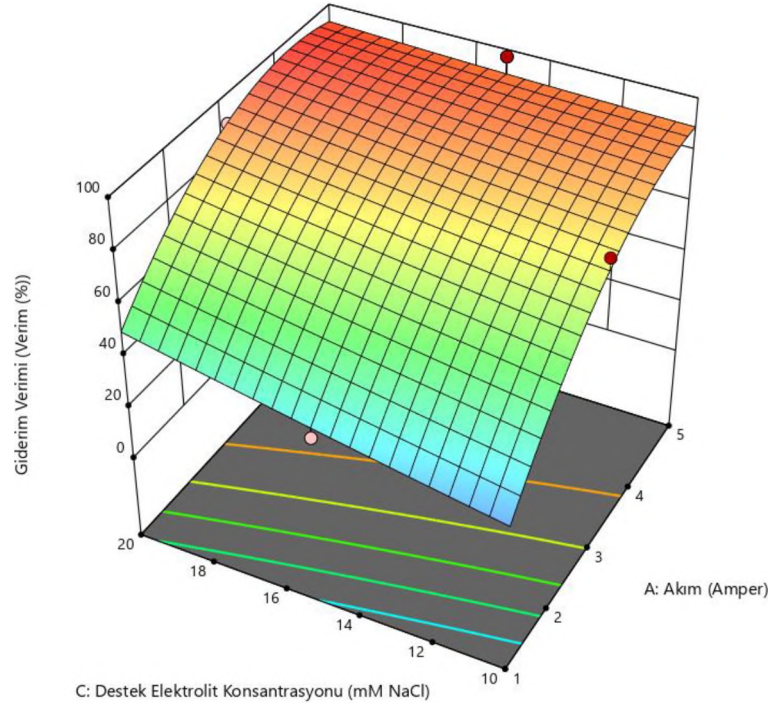
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

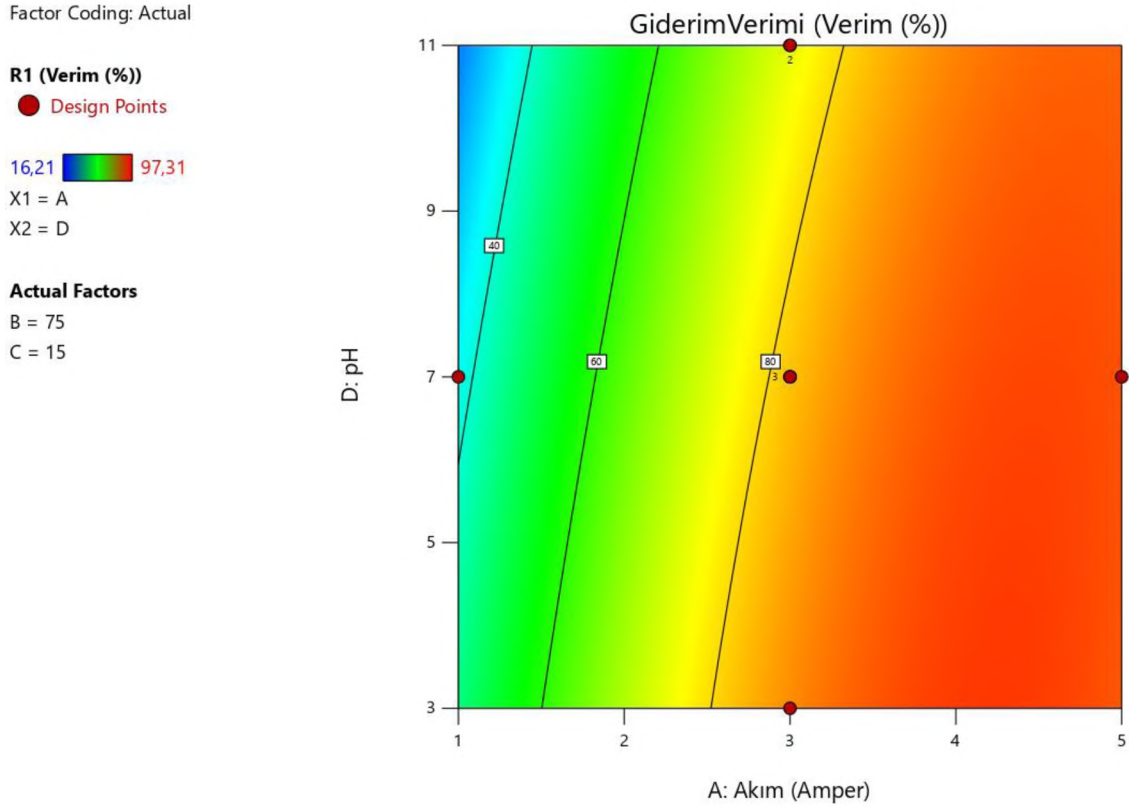
B = 75

D = 7



Şekil 4.66: Akım ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.3 Akım ve pH'nın Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.67: Akım ve pH'nın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.67 ve Şekil 4.68'de DEK'in 15 mM, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve pH'nın boya madde giderim verime olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'nın asidik (3) seviyelerine doğru hareket etmesi ve A'nın artırılması durumunda verimin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Akım 1 A ve pH y ve üzeri olduğunda verim %40'nin altında iken Akım 5 A'ya pH 3' e doğru düşürüldüğünde giderim veriminde %80 ve üzerine daha çabuk ulaşmıştır. Araştırmacılar asidik pH'lar da elektrokimyasal bozunmanın daha etkili olduğuna dikkat çekmişlerdir [89].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

16,21  97,31

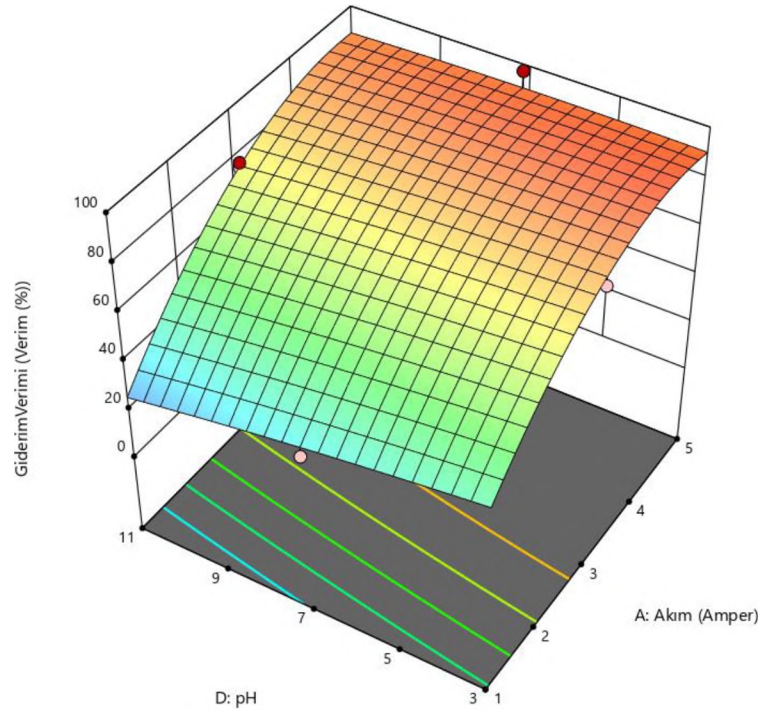
X1 = A

X2 = D

Actual Factors

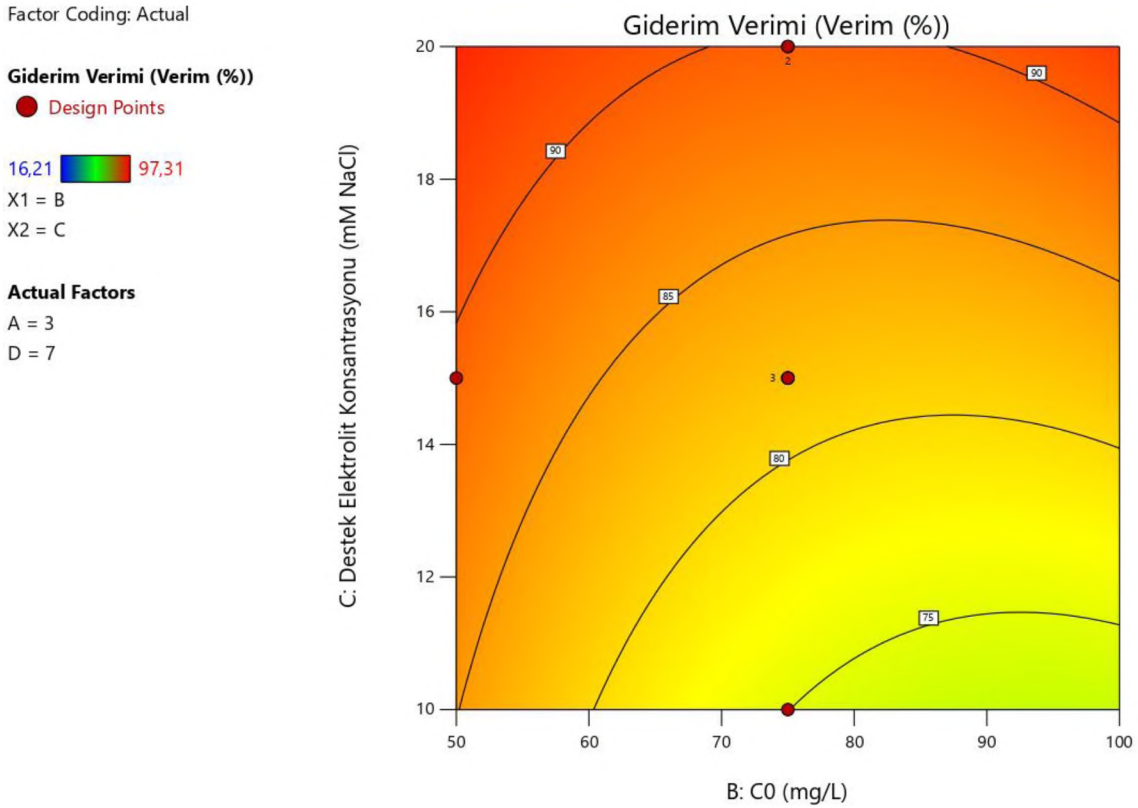
B = 75

C = 15



Şekil 4.68: Akım ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.4 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.69: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.69 ve Şekil 4.70’te akımın 3 A’ya, pH’ın 7 olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve DEK’in boyar madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK’in artırılmasının ve başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılmasının verimi olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonunun 100 mg/L, DEK 10 mM iken verim %75 ve altında seyrederken başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/L ye düşürülüp DEK 20 mM’a çıkarıldığında verimin %90’nın üzerine ulaştığı görülmüştür. Daha önceki Şekil 86 ve Şekil 87’de görüldüğü gibi iletkenliğin EOP üzerindeki olumlu etkisi bir kez daha görülmüştür. Daha öncede belirtildiği gibi Tablo 4.18’de verilen ANOVA tablosunda ki F değerleri sütunu incelendiğinde başlangıç boya konsantrasyonunun sınırlı etkiye sahip olduğu görülmektedir. Grafikte görülen odur ki 75mg/L boya konsantrasyonunda da %88 civarında verim alınırken 100mg/L boya konsantrasyonunda verim %90’ın üzerine ulaşmıştır. Daha önce incelenen grafiklere bakıldığında yüksek başlangıç boya

konsantrasyonunun elektron transferine karşı direnç gösterdiği, oksidasyondan kaynaklanan boya moleküllerinin elektrot yüzeylerine adsorbe olarak yüzey alanını düşürmesi sonucu verimi düşürdüğü görülmüştür, DEK'in artırılması ile iletkenlik artırılarak elektron alışverişinin daha rahat ve hızlı yapılması verimi arttırmıştır [84, 99].


Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

16,21  97,31

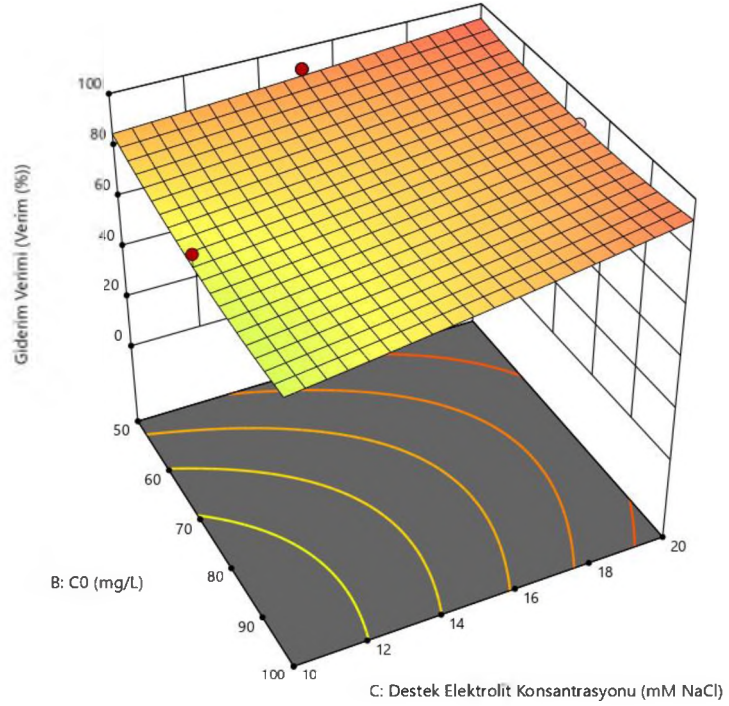
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

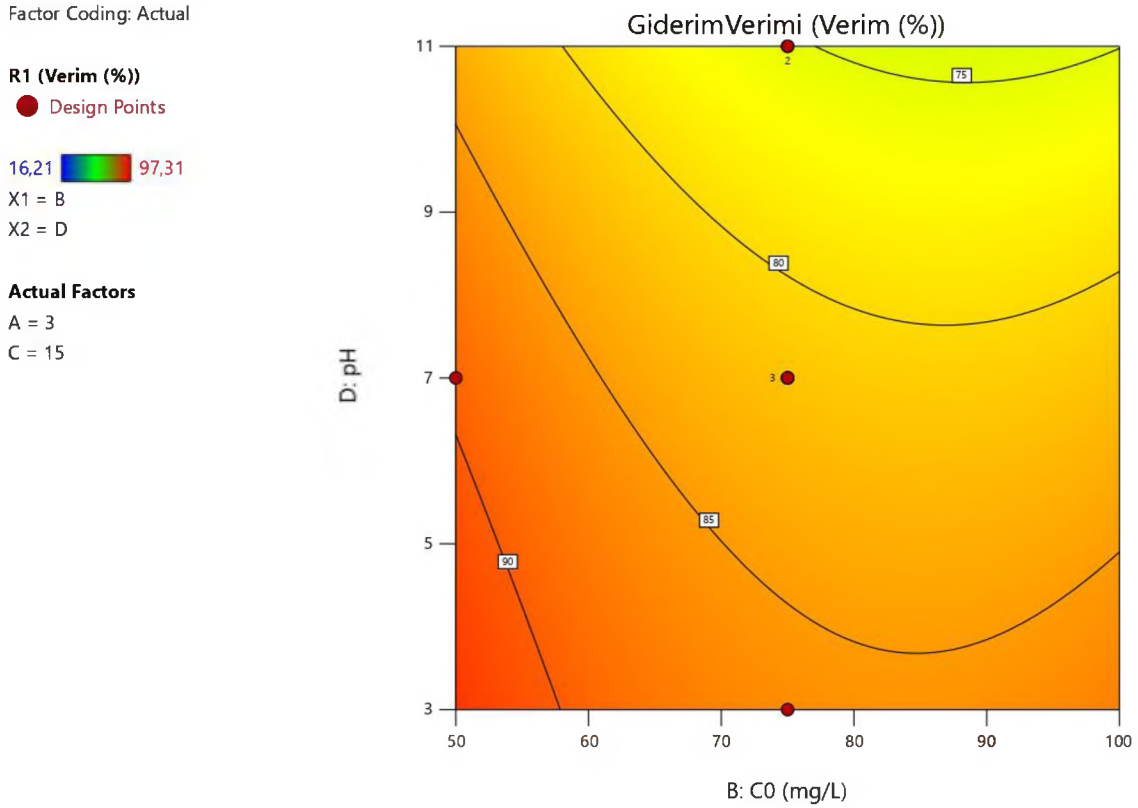
A = 3

D = 7



Şekil 4.70. Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.5 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'in Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.71: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'in A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.71 ve Şekil 4.72'de akımın 3 A, DEK'in 15mM olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'in boyar madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'in asidik (3) seviyelerine doğru hareket etmesi ve başlangıç boya konsantrasyonunun azaltılmasının verimi olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonunun 80-100 mg/L, pH 11 iken verimin %75 in altında seyrettiği başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/L ye düşürülüp pH 3-5 seviyelerine ayarlandığında verimin %90'nn üzerine ulaştığı görülmüştür. Kullanılan boyar maddenin katyonik boya olması ve bazik özellikte olması düşük pH da çalışıldığında verimi arttıracakını göstermektedir. Konsantrasyonun sınırlı etkisinin olduğu Tablo 4.18'deki ANOVA tablosunun F değerleri sütununun da gözükmemektedir, grafikte görülen odur ki başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L den sonra olumlu etki etmeye başlayacak bir eğilime girmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde benzer sonuçlar görülmüştür [100].

Factor Coding: Actual

R1 (Verim (%))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

16,21  97,31

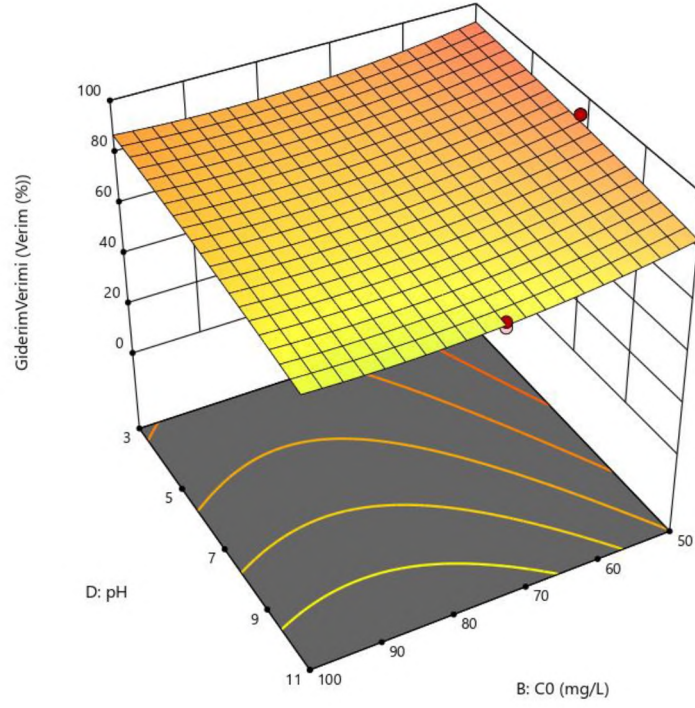
X1 = B

X2 = D

Actual Factors

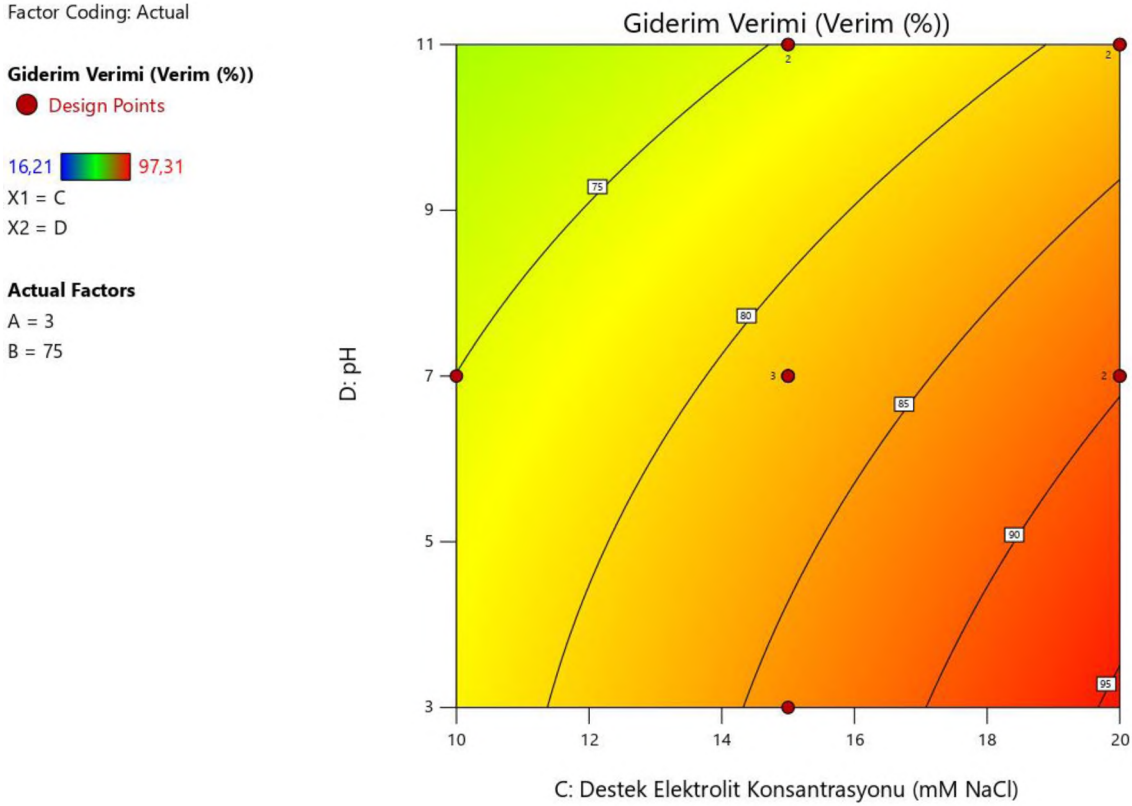
A = 3

C = 15



Şekil 4.72: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.3.6 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi Üzerindeki Etkisi



Şekil 4.73: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.73 ve Şekil 4.74'te akımın 3 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki DEK ve pH'ın boya madde giderim verimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'ın en düşük (3) olduğu noktalarda, DEK'in ise yüksek konsantrasyonlarda (20mM) etkili olduğu verimin ise %95'e ulaştığı görülmüştür. Diğer yandan nötr veya bazik pH aralıklarını incelediğimizde, düşük DEK' te verimin %20 kadar azaldığı görülmektedir. Tablo 4.18'deki ANOVA testine göre DEK in verime etkisi pH'ın etkisinden fazladır, bu sebepten dolayı hemen her pH aralığında DEK' in artırılması verimi %80 üzerine çıkarmayı sağlamıştır. Asidik koşullarda elektrokimyasal bozunmanın daha etkili olduğu literatürde yapılan çalışmalar ile desteklenmiştir [89], DEK'in artması sonucu iletkenlikte artacağından elektron alışverişi daha kolay ve hızlı gerçekleşir bu olay düşük pH ve yüksek DEK'te verimi artmıştır [99].

Factor Coding: Actual

Giderim Verimi (Verim %)

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

16,21  97,31

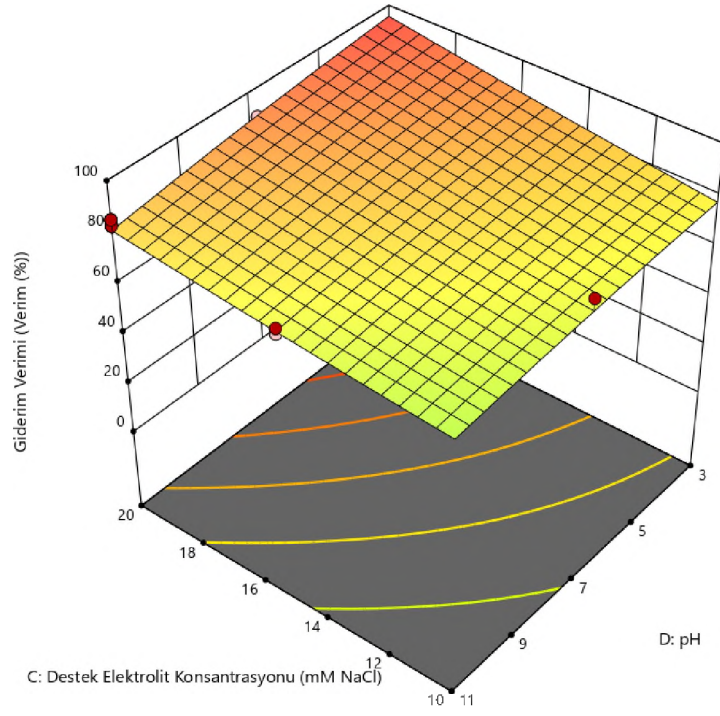
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

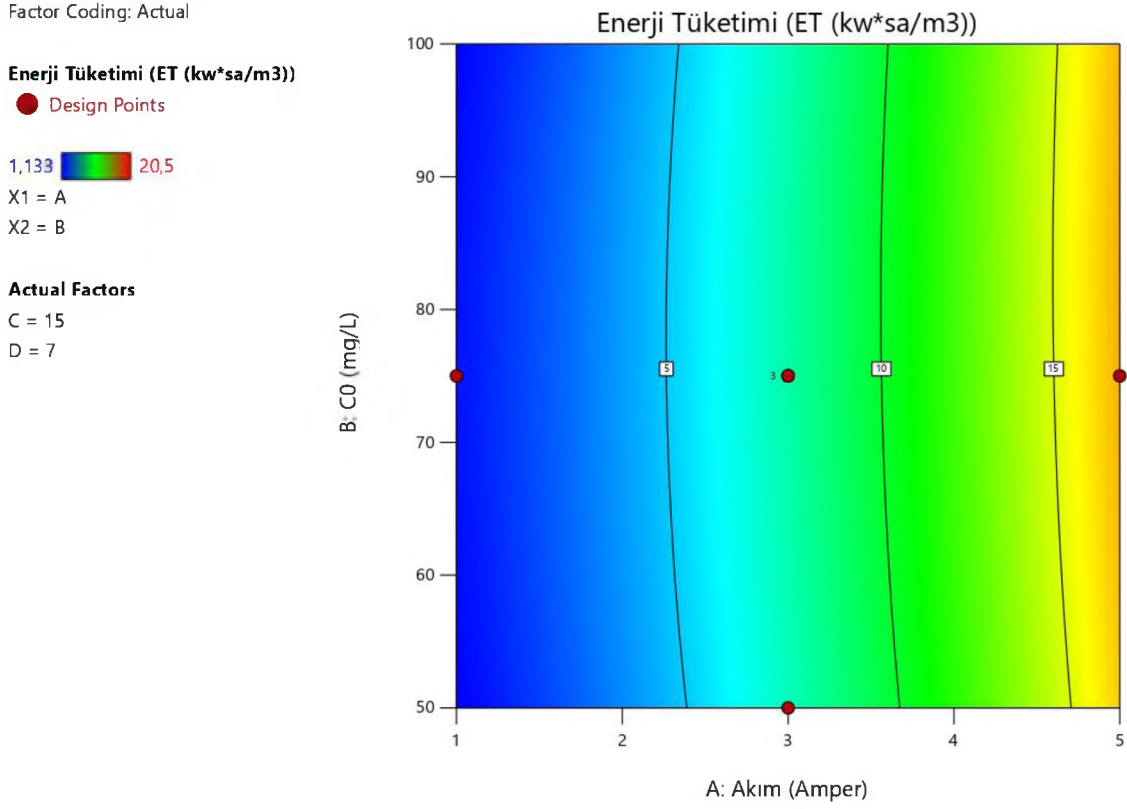
A = 3

B = 75



Şekil 4.74: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.7 Akım ve Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.75: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.75 ve Şekil 4.76’da pH’ın 7 DEK’in 15 mM olması durumundaki akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun boyar madde giderim için gerekli olan enerji tüketimine etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında A’nın artırılması durumunda enerji tüketiminin arttığı, başlangıç boya konsantrasyonunun ise çok bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Başlangıç boya konsantrasyonunun enerji tüketimine sınırlı şekilde etki ettiği Tablo 4.19’da verilen ANOVA testi F değerleri kısmında da görülmektedir. Akım 1 A olduğunda enerji tüketimi 5 kW*sa/m^3 ’ün altında iken Akım 5 A’ya çıkartıldığında enerji tüketimi 15 kW*sa/m^3 ’ün üzerine ulaşmıştır. Akımın artırılması verimi olumlu yönde etkilese de enerji tüketimini artırarak olumsuz etkilemiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde benzer sonuçlar görülmüştür [94].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

1,133  20,5

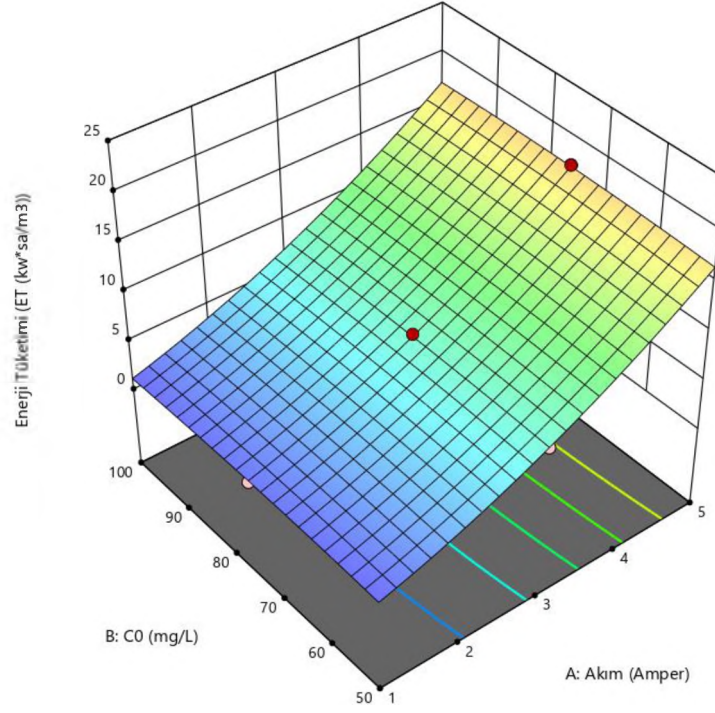
X1 = A

X2 = B

Actual Factors

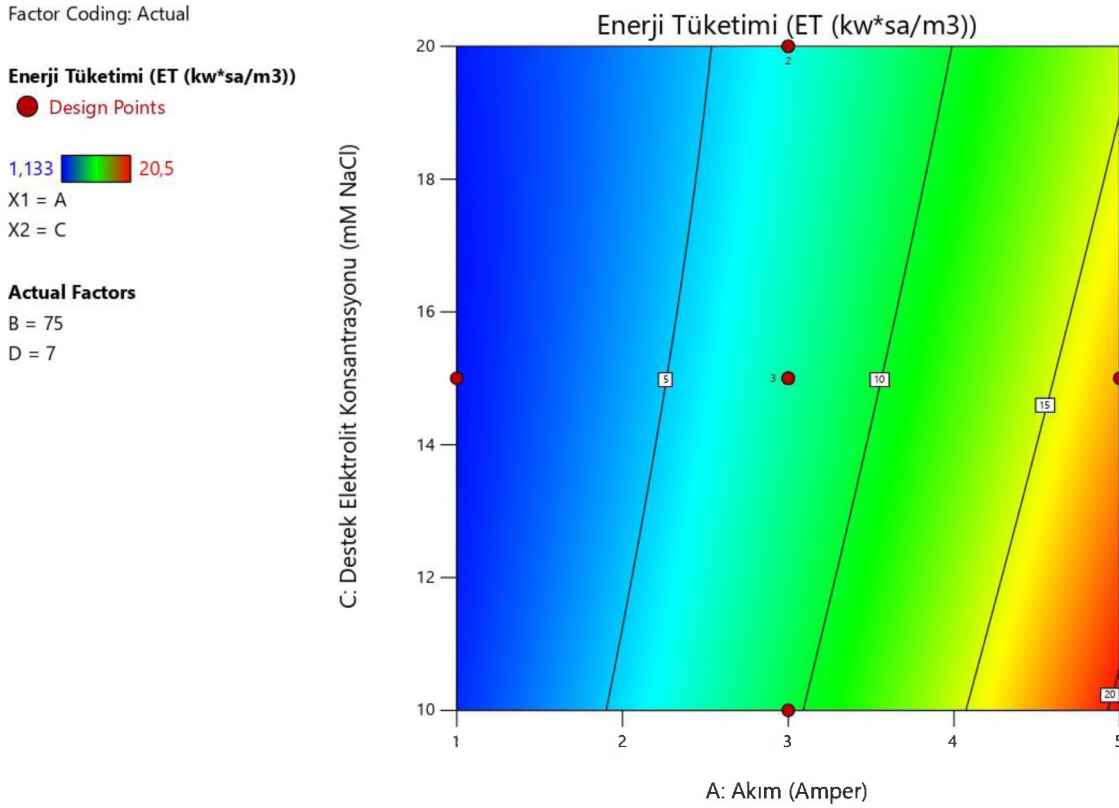
C = 15

D = 7



Şekil 4.76: Akım ve başlangıç boya konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.8 Akım ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.77: Akım ve başlangıç destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.77 ve Şekil 4.78’de pH’ın 7 başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve DEK’in boya giderimi için gerekli olan enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK’in artırılması ve A’nın azaltılması durumunda enerji tüketiminin olumlu yönde etkilendiği görülmektedir. Yüksek DEK’te ve düşük akımda enerji tüketimi 5 kW*sa/m^3 ün altındadır. Bilindiği üzere EOP iletkenliğe ve enerjiye dayalı bir sistemdir bu sebepten dolayı iletkenlik ne kadar artarsa direnç düşer ve elektron alışverişi o kadar rahatlar bu olay ise enerji tüketimi olumlu şekilde etkilemektedir. Akım ve DEK’in enerji tüketimine etkisini ayrı ayrı incelediğimizde Tablo 4.19’da verilen ANOVA tablosundaki F değerleri sütununda görüldüğü gibi Akımın etkisi DEK’ten daha etkilidir. Enerji tüketiminin en yüksek olduğu 15 kW*sa/m^3 ün üzerine ulaştığı kısma bakarsak düşük DEK’te ve yüksek amperde olduğu görülmektedir. Düşük iletkenlik ve yüksek akım enerji tüketimini olumsuz etkilemektedir. Literatürde benzer sonuçlar mevcuttur [102].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

1,133  20,5

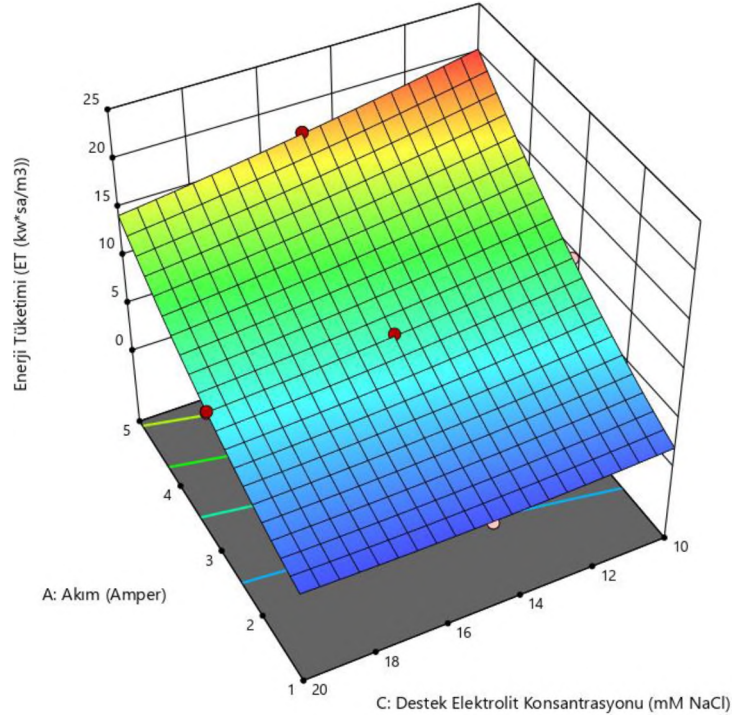
X1 = A

X2 = C

Actual Factors

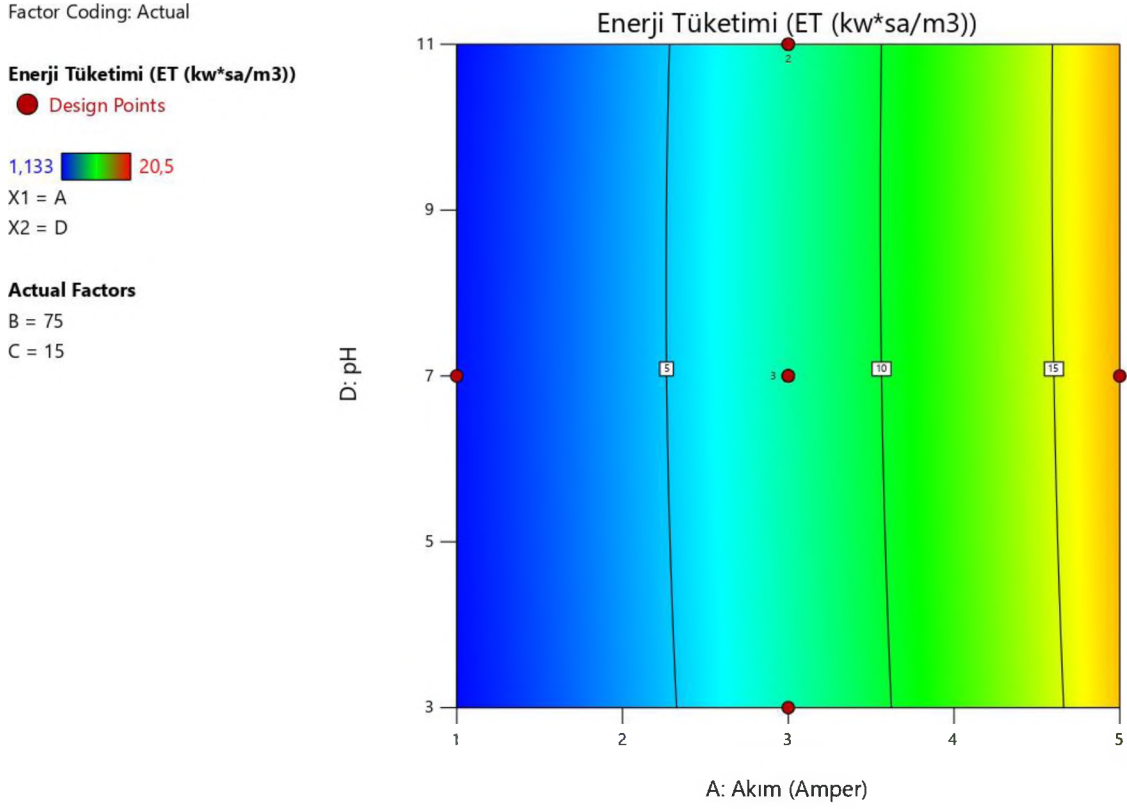
B = 75

D = 7



Şekil 4.78: Akım ve başlangıç destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yanıt yüzey grafiği

4.3.9 Akım ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.79: Akım ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.79 ve Şekil 4.80'de DEK'in 15 mM, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki akım ve pH'ın boyar madde giderimi için gerekli enerji tüketimi olan etkisi ifade edilmektedir. Grafiklerden anlaşıldığı üzere pH'ın enerji tüketimi üzerinde bariz bir etkisi yoktur. Tablo 4.19'da ki ANOVA tablosu incelendiğinde pH'ın enerji tüketimine etkisinin sınırlı olduğu da görülmektedir. Grafikler incelendiğinde akımın artırılmasının enerji tüketimini arttırdığı ve olumsuz etkilediği görülmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde akımın giderimi ve enerji tüketimi arttırdığı ancak pH'ın enerji tüketiminde etkisinin olmadığı görülmüştür [94].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

1,133  20,5

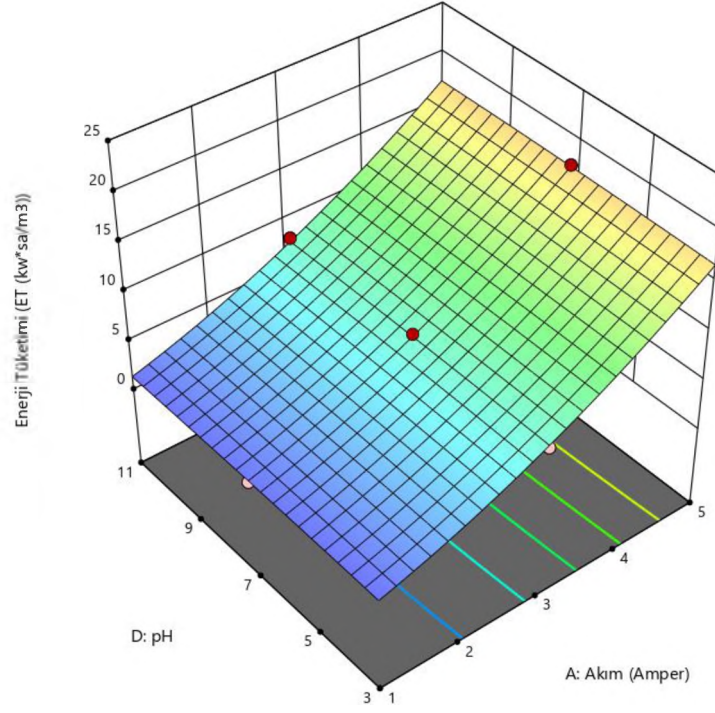
X1 = A

X2 = D

Actual Factors

B = 75

C = 15



Şekil 4.80: Akım ve pH'nın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.10 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

● Design Points

1,133 20,5

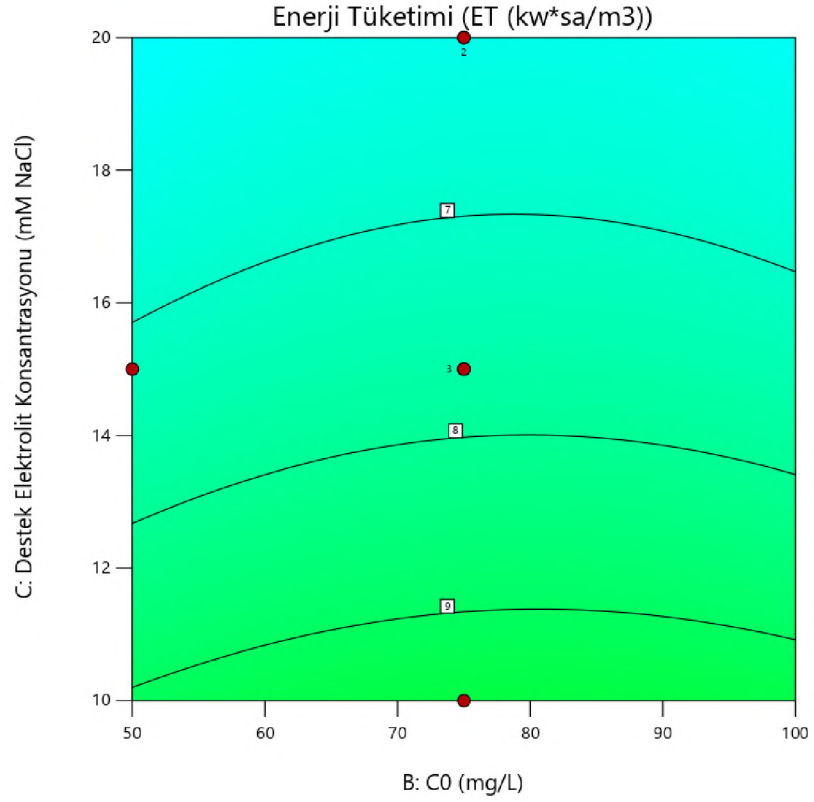
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

A = 3

D = 7



Şekil 4.81: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.81 ve Şekil 4.82’de akımın 3 A, pH’ın 7 olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve DEK’ in boyar madde giderim için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında DEK’in artırılmasının iletkenliği arttırmasından kaynaklı olarak enerji tüketimine olumlu etkisi görülebilir. Başlangıç boya konsantrasyonu enerji tüketimine etkisinin sınırlı olduğu Tablo 4.19’da ki ANOVA testi F değerleri sütununda da görülmektedir. Düşük DEK’te enerji tüketimi 9 kW*sa/m^3 ün üzerinde iken, bu değer DEK arttırıldığında 7 kW*sa/m^3 ve altına düştüğü görülmektedir.

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

1,133  20,5

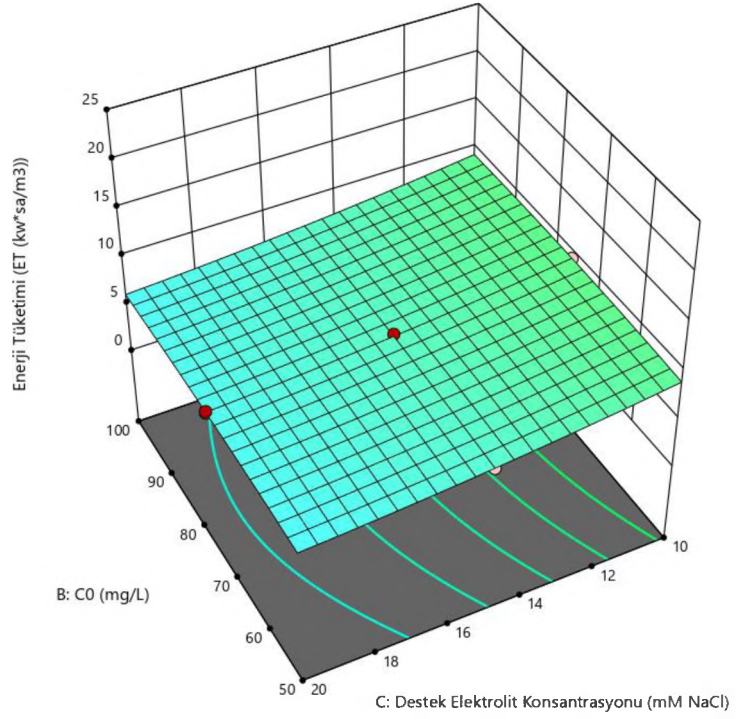
X1 = B

X2 = C

Actual Factors

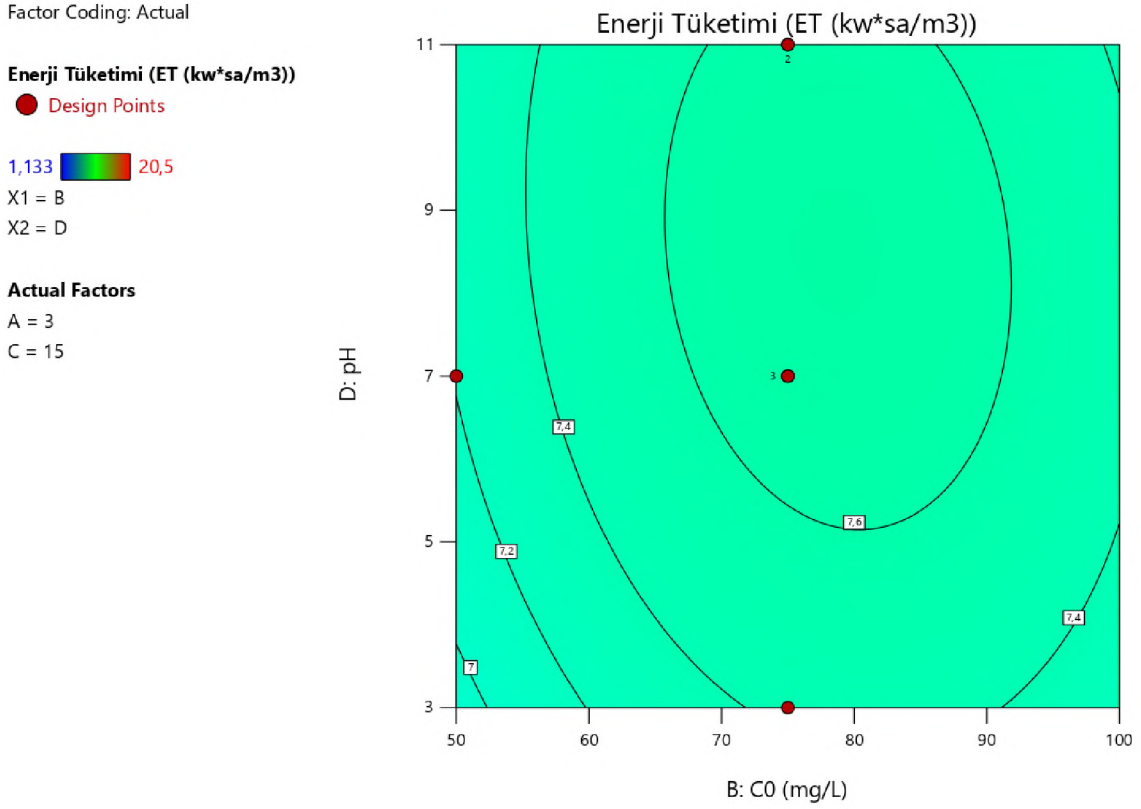
A = 3

D = 7



Şekil 4.82: Başlangıç boya konsantrasyonu ve destek elektrolit konsantrasyonunun A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.11 Başlangıç Boya Konsantrasyonu ve pH'ın Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gerekli Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.83: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.83 ve Şekil 4.84'te akımın 3 A, DEK'in 15mM olması durumundaki başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın boyar madde giderimi için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Grafiklerde bir dalgalanma bariz bir artış veya azalış görülememiş olup, Tablo 4.18 – 4.19'da verilen ANOVA tablolarının F değerleri sütununa ve verilen grafiklere bakıldığında başlangıç boya konsantrasyonunun ve pH'ın boyar madde giderim verimi ve enerji tüketimine etkilerinin sınırlı olduğu görülmektedir. pH oluşan hidroksitlerin kararlılığını belirleyip verimi olumlu ya da olumsuz etkilese de enerji tüketimine herhangi bir etkide bulunmamaktadır [100], başlangıç boya konsantrasyonunun fazla olması ve oksidasyon sonucu oluşan partiküllerin anot yüzeyine adsorbe olarak yüzey alanını azaltıp hidroksil oluşumuna karşı direnç göstermesi enerji tüketimi arttırmaktadır [100].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

1,133  20,5

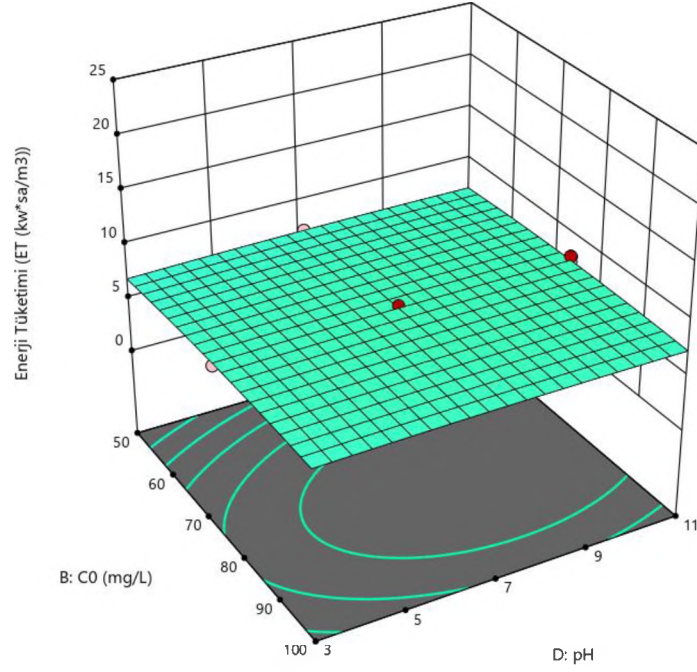
X1 = B

X2 = D

Actual Factors

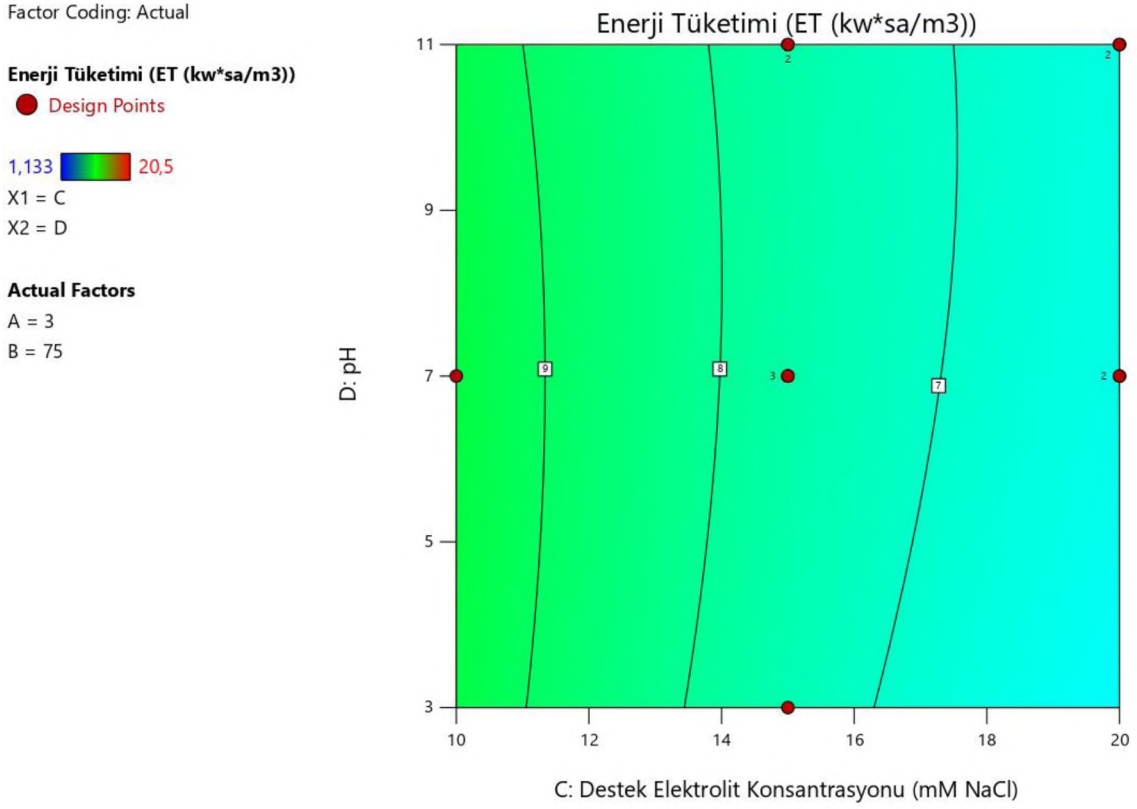
A = 3

C = 15



Şekil 4.84: Başlangıç boya konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.12 Destek Elektrolit Konsantrasyonu ve pH'nın Astrazon Kırmızısı Giderimi İçin Gereklİ Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil 4.85: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'nın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren kontur grafiği

Şekil 4.85 ve Şekil 4.86'da akımın 3 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 75 mg/L olması durumundaki DEK ve pH'nın boyar madde giderimi için gerekli enerji tüketimine olan etkisi ifade edilmektedir. Ortaya çıkan grafiklere bakıldığında pH'nın bariz bir etkisinin olmadığı görülebilir. Önceki grafiklerde ve Tablo 4.19'da ki ANOVA tablosunda da görüldüğü üzere DEK' in artması ile iletkenlik doğru oranda arttığından enerji tüketimi azalır ve enerji tüketimi daha verimli bir hal alır. DEK' in azaltılması sonucu ortamdaki iyonların azalması ile iletkenliğin düşürülmesinin ise enerji tüketimini arttırdığı görülmektedir. Literatür incelendiğinde benzer sonuçların olduğu görülmektedir [99].

Factor Coding: Actual

Enerji Tüketimi (ET (kw*sa/m3))

Design Points:

● Above Surface

○ Below Surface

1,133  20,5

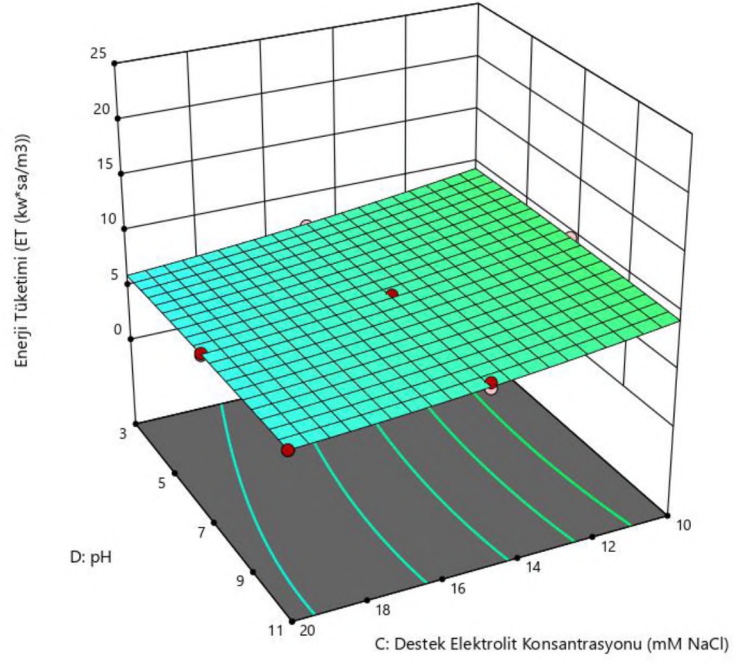
X1 = C

X2 = D

Actual Factors

A = 3

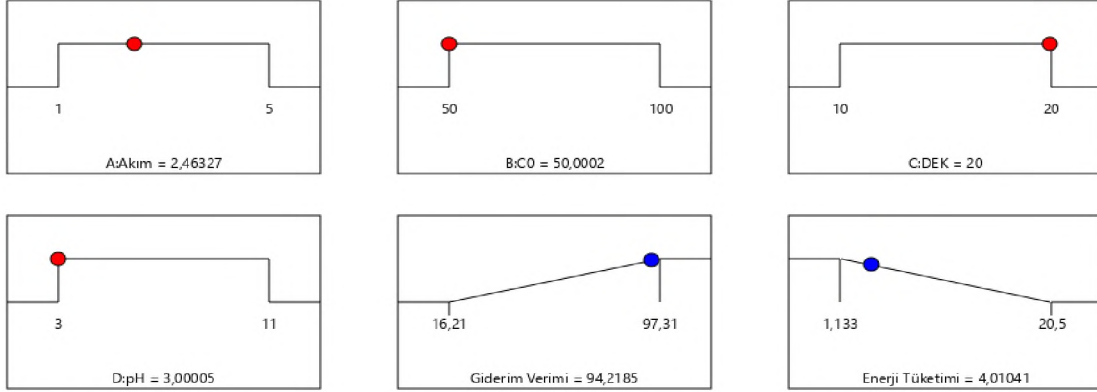
B = 75



Şekil 4.86: Destek elektrolit konsantrasyonu ve pH'ın A.K giderimi için gerekli olan enerji tüketimi üzerindeki etkisini gösteren yüzey yanıt grafiği

4.3.13 Astrazon Kırmızısı Boyar Maddesinin Giderimi İçin Olan Optimum

Koşulların İncelenmesi



Şekil 4.87: EOP ile A.K giderimi için optimum çalışma koşulları

Astrazon kırmızısı boyar maddesinin EOP ile giderilmesindeki optimum koşullarda yani en az enerji tüketimi ile en yüksek verimin elde edilmesi istenilen şartlar incelendiğinde modelin ortaya koyduğu tablolar Şekil 4.87’de verilmiştir. Akımın 2.47 A, başlangıç boya konsantrasyonunun 50 mg/L, DEK’ in 20 mM, pH’ın asidik seviyelerde (3) olması astrazon kırmızısı boyar maddesi giderimi için model tarafından belirlenmiş optimum koşullardır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

İnsan hayatının hemen hemen her alanında boyar maddeler bulunmaktadır. Gerek sağlık ve biyokimya gerekse tekstil sektörü olsun farklı alanlarda kullanılan boyar maddeler üretim sonrası atıksuları ile birlikte karşımıza çıkmaktadırlar. Yaşadığımız doğaya hem biyolojik hem de fiziksel olarak zarar vermektedirler. Bu sebepten dolayı mutlaka arıtılmaları gerekmektedir. Boyar madde giderimi ile ilgili olarak literatürde birçok araştırma mevcuttur. Elektrooksidasyon bu metotlar içerisinde sık sık tercih edilmiş önemli süreçlerden biridir.

Elektrooksidasyon prosesinde anot çözünmesi gerçekleşmediğinden, biyolojik ve kimyasal arıtımda meydana gelen arıtma çamuru oluşumu gözlemlenmez. Arıtma çamuru oluşmaması, ekstra kimyasal ve lojistik maliyeti, çamur proseslerinin yapım, bakım, onarım ve işletme maliyetleri iş gücü ve takibi gibi unsurları da ortadan kaldırmakta ve proses işletmesine katkı sağlamaktadır. Yapılan çalışmada üç farklı boyar maddenin renk giderim verimleri ve enerji tüketimleri incelenmiştir. Bu incelemelerin sonucu olarak;

- Elektrooksidasyon metodunun sağlık, biyokimya ve tekstil endüstrisinde ortaya çıkan atıksudaki boyar madde gideriminde etkili ve verimli olduğu gözlemlenmiştir.
- Akım yoğunluğunun artışı ile hem giderim verimi hem de enerji tüketimi artmaktadır.
- Destek elektrolit konsantrasyonu artırıldığında iletkenliğin artması sebebiyle elektrooksidasyon daha iyi gerçekleşir ve boyar madde giderim verimi artar.
- Destek elektrolit konsantrasyonu azaltıldığında iletkenlik azalacağından akıma karşı gösterilen direnç artar. Bu durum reaktör içerisindeki potansiyel farkı artırır ve enerji tüketimi yükselir.
- Düşük başlangıç boya konsantrasyonunda anot yüzeyine adsorbe olan ve dolaylı yoldan meydana gelen oksidasyon nedeniyle boya moleküllerinin düşük oranda kalması sonucu giderim verimi artar. Aynı iletkenlik değerinde düşük başlangıç boya konsantrasyonunun olması ve enerji akışının daha rahat sağlanması nedeni ile potansiyel gerilim düşeceğinden enerji tüketimi düşük olur.
- Yüksek başlangıç boya konsantrasyonlarında ise arıtım başladıktan bir süre sonra parçalanmış boya bileşikleri askıda kalarak anot ve katot üzerine tutunur, yüzeyde ise köpük oluşumu başlar, yüzey alanı azalan anot ve katotlar üzerinde enerji

transferi azalır ve zorlaşır bu ise verimin düşmesine direnci arttırarak enerji tüketiminin artmasına sebep olur.

- Maksimum verim ve minimum enerji tüketimi için gerekli optimum şartlar incelendiğinde pH'ın asidik seviyelere düşmesi giderim verimini arttırmıştır enerji tüketimini ise azaltmıştır.
- Yapılan çalışmalar ve ortaya çıkan sonuçlar neticesinde çalışmada kullanılan metilen mavisi, malahit yeşili ve astrazon kırmızısı boyar maddelerinin karıştırılması ile oluşturulacak atıksu çözeltisine elektrooksidasyon uygulanarak, değişkenlerin giderim verimine ve enerji tüketimine etkisi incelenebilir.
- Laboratuvar şartlarında saf su ile hazırlanmış sentetik atıksu çözeltisi yerine çeşitli organize sanayi bölgelerinden alınmış ve içerisinde birçok kirletici parametreyi bir arada barındıran endüstriyel atıksu ile hazırlanmış boyar madde çözeltisinin gideriminde ve giderim için gerekli olan enerji tüketimine çalışmadaki değişkenlerin etkileri incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] E. Clarke and R. Anliker, "Organic dyes and Pigments. In the Hand book of Environmental Chemistry. Vol. 3, partA. Anthropogenic Compounds, ed. O, Hutzinger," ed: Springer, Heidelberg (181-215), 1980.
- [2] M. Berradi *et al.*, "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs," *Heliyon*, vol. 5, no. 11, p. e02711, 2019.
- [3] K. Golka, S. Kopps, and Z. W. Myslak, "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability," *Toxicology letters*, vol. 151, no. 1, pp. 203-210, 2004.
- [4] Y.-Q. Liu, N. Maulidiany, P. Zeng, and S. Heo, "Decolourization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes using aerobic granules: Acclimatization and long-term stability," *Chemosphere*, vol. 263, p. 128312, 2021.
- [5] S. J. Allen, K. Y. Khader, and M. Bino, "Electrooxidation of dyestuffs in waste waters," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, vol. 62, no. 2, pp. 111-117, 1995.
- [6] E. Y. Altun, "Tekstil boyar maddelerinin oksit esaslı Katalizörler varlığında farklı yöntemlerle Giderilmesinin incelenmesi," Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul, 2019.
- [7] R. Shamey, "12 - Improving the colouration/dyeability of polyolefin fibres," in *Polyolefin Fibres*, S. C. O. Ugbolue Ed.: Woodhead Publishing, 2009, pp. 363-397.
- [8] M. Clark, "Fundamental principles of dyeing," *Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes*, 2011.
- [9] M. Saquib and M. Muneer, "TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions," *Dyes and Pigments*, vol. 56, no. 1, pp. 37-49, 2003/01/01/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00101-8).
- [10] S. S. M. Hassan, N. S. Awwad, and A. H. A. Aboterika, "Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, no. 2, pp. 994-999, 2009/03/15/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.138>.
- [11] A. Jamil *et al.*, "Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO₂ and ZnO nanomaterials and process variable optimization," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 1, pp. 1119-1128, 2020/01/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.035>.
- [12] R. L. Allen, *Colour chemistry*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [13] A. Khatri, M. H. Peerzada, M. Mohsin, and M. White, "A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution," *Journal of Cleaner Production*, vol. 87, pp. 50-57, 2015/01/15/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.017>.
- [14] X. Chen, K. Ding, and L. Jun, "Synthesis, identification and application of aldehyde reactive dyes," *Dyes and Pigments*, vol. 123, pp. 404-412, 2015/12/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.033>.
- [15] S. Benkhaya, S. M' rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115, p. 107891, 2020/05/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- [16] D. P. Chattopadhyay, "4 - Chemistry of dyeing," in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, vol. 1, M. Clark Ed.: Woodhead Publishing, 2011, pp. 150-183.

- [17] S. Zhang *et al.*, "Continuous dyeing of cationised cotton with reactive dyes," *Coloration Technology*, vol. 121, no. 4, pp. 183-186, 2005, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2005.tb00270.x>.
- [18] T. Vickerstaff, "Reactive Dyes for Textiles," *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, vol. 73, no. 6, pp. 237-245, 1957, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1957.tb02195.x>.
- [19] M. Ghiyasiyan-Arani, M. Masjedi-Arani, and M. Salavati-Niasari, "Facile synthesis, characterization and optical properties of copper vanadate nanostructures for enhanced photocatalytic activity," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 5, pp. 4871-4878, 2016/05/01 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4370-3.
- [20] M. A. Rauf and S. Hisaindee, "Studies on solvatochromic behavior of dyes using spectral techniques," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1042, pp. 45-56, 2013/06/24/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.03.050>.
- [21] T. Hihara, Y. Okada, and Z. Morita, "Photo-oxidation and -reduction of vat dyes on water-swollen cellulose and their lightfastness on dry cellulose," *Dyes and Pigments*, vol. 53, no. 2, pp. 153-177, 2002/05/01/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00017-7](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00017-7).
- [22] S. Sirianuntapiboon, K. Chairattanawan, and S. Jungphongsukpanich, "Some properties of a sequencing batch reactor system for removal of vat dyes," *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 10, pp. 1243-1252, 2006/07/01/ 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.052>.
- [23] B. Al-Duri and G. McKay, "Prediction of binary systems for kinetics of batch adsorption using basic dyes onto activated carbon," *Chemical Engineering Science*, vol. 46, no. 1, pp. 193-204, 1991/01/01/ 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80129-M](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)80129-M).
- [24] A. D. Broadbent, *Basic principles of textile coloration*. Society of Dyers and Colorists Bradford, UK, 2001.
- [25] H. Nozet and J. Majault, *Textiles chimiques: fibres modernes*. Eyrolles, 1976.
- [26] S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, and Z. Zinatloo-Ajabshir, "Facile size-controlled preparation of highly photocatalytically active praseodymium zirconate nanostructures for degradation and removal of organic pollutants," *Separation and Purification Technology*, vol. 177, pp. 110-120, 2017/04/28/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.043>.
- [27] M. L. Gulrajani, "10 - Disperse dyes," in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, vol. 1, M. Clark Ed.: Woodhead Publishing, 2011, pp. 365-394.
- [28] J. Wu *et al.*, "Efficient removal of acid dyes using permanent magnetic resin and its preliminary investigation for advanced treatment of dyeing effluents," *Journal of Cleaner Production*, vol. 251, p. 119694, 2020/04/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119694>.
- [29] D. Nunn, *The dyeing of synthetic-polymer and acetate fibres*. Dyers Company Publications Trust, 1979.
- [30] K. Hunger, *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [31] S. Sarkar, A. Banerjee, N. Chakraborty, K. Soren, P. Chakraborty, and R. Bandopadhyay, "Structural-functional analyses of textile dye degrading azoreductase, laccase and peroxidase: A comparative in silico study," *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 43, pp. 48-54, 2020/01/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2019.12.004>.

- [32] B. J. Brüscheiler and C. Merlot, "Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 88, pp. 214-226, 2017/08/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vrtph.2017.06.012>.
- [33] A. Sinha, S. Lulu, V. S, S. Banerjee, S. Acharjee, and W. J. Osborne, "Degradation of reactive green dye and textile effluent by *Candida* sp. VITJASS isolated from wetland paddy rhizosphere soil," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 5150-5159, 2018/08/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.004>.
- [34] S. Shinde and N. Sekar, "Synthesis, spectroscopic characteristics, dyeing performance and TD-DFT study of quinolone based red emitting acid azo dyes," *Dyes and Pigments*, vol. 168, pp. 12-27, 2019/09/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.028>.
- [35] A. Demirçali, F. Karci, O. Avinc, A. U. Kahrıman, G. Gedik, and E. Bakan, "The synthesis, characterization and investigation of absorption properties of disperse disazo dyes containing pyrazole and isoxazole," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1181, pp. 8-13, 2019/04/05/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.033>.
- [36] M. A. Semião, C. W. I. Haminiuk, and G. M. Maciel, "Residual diatomaceous earth as a potential and cost effective biosorbent of the azo textile dye Reactive Blue 160," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 1, p. 103617, 2020/02/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103617>.
- [37] S. Riaz, Ambreen, F. A. Navaid, M. I. Choudhary, and A. Jabbar, "Synthesis, characterization, solvatochromic study, and application of new heterocyclic monoazo acid dyes," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 287, p. 110917, 2019/08/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110917>.
- [38] S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, and A. Abbasi, "Fabrication and characterization of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Ho nanostructures as a novel and highly efficient photocatalyst for degradation of organic pollution," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 26, no. 1, pp. 17-23, 2017/01/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.10.015>.
- [39] F. Beshkar, S. Zinatloo-Ajabshir, S. Bagheri, and M. Salavati-Niasari, "Novel preparation of highly photocatalytically active copper chromite nanostructured material via a simple hydrothermal route," *PLoS One*, vol. 12, no. 6, p. e0158549, 2017.
- [40] I. Holme, "Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy," *Coloration Technology*, vol. 122, no. 5, pp. 235-251, 2006, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2006.00041.x>.
- [41] P. Gregory, "Classification of Dyes by Chemical Structure," in *The Chemistry and Application of Dyes*, D. R. Waring and G. Hallas Eds. Boston, MA: Springer US, 1990, pp. 17-47.
- [42] B. Chaudhary and T. Violet, "Chemistry of synthetic dyes: a review," *J. Interdiscipl. Cycle Res*, vol. 12, no. 390, pp. 390-396, 2020.
- [43] S.-L. Lim, W.-L. Chu, and S.-M. Phang, "Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater," *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 19, pp. 7314-7322, 2010/10/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.092>.
- [44] D. dos Santos Pisoni, M. P. de Abreu, C. L. Petzhold, F. S. Rodembusch, and L. F. Campo, "Synthesis, photophysical study and BSA association of water-insoluble

- squaraine dyes," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 252, pp. 77-83, 2013.
- [45] K. Vinod and K. N. Gowda, "Oxidation of CI Acid Red 27 by Chloramine-T in perchloric acid medium: Spectrophotometric, kinetic and mechanistic approaches," *Dyes and Pigments*, vol. 78, no. 2, pp. 131-138, 2008.
- [46] E. H. Umukoro, M. G. Peleyeju, J. C. Ngila, and O. A. Arotiba, "Photocatalytic degradation of acid blue 74 in water using Ag–Ag₂O–Zno nanostructures anchored on graphene oxide," *Solid State Sciences*, vol. 51, pp. 66-73, 2016/01/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.015>.
- [47] T. B. İyim and G. Güçlü, "Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay," *Desalination*, vol. 249, no. 3, pp. 1377-1379, 2009/12/25/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.020>.
- [48] D. Ž. Mijin, M. L. Avramov Ivić, A. E. Onjia, and B. N. Grgur, "Decolorization of textile dye CI Basic Yellow 28 with electrochemically generated active chlorine," *Chemical Engineering Journal*, vol. 204-206, pp. 151-157, 2012/09/15/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.091>.
- [49] A. A. Prasad, V. Satyanarayana, and K. B. Rao, "Biotransformation of Direct Blue 1 by a moderately halophilic bacterium *Marinobacter* sp. strain HBRA and toxicity assessment of degraded metabolites," *Journal of hazardous materials*, vol. 262, pp. 674-684, 2013.
- [50] M. A. Hassaan, A. El Nemr, and F. F. Madkour, "Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater," *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, vol. 43, no. 1, pp. 11-19, 2017/03/01/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.09.006>.
- [51] S. M. Burkinshaw and Y.-A. Son, "The dyeing of supermicrofibre nylon with acid and vat dyes," *Dyes and Pigments*, vol. 87, no. 2, pp. 132-138, 2010/10/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.03.009>.
- [52] I. Chaari, M. Feki, M. Medhioub, J. bouzid, E. Fakhfakh, and F. Jamoussi, "Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, no. 2, pp. 1623-1628, 2009/12/30/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.035>.
- [53] J. N. Chakraborty, "16 - Dyeing with metal-complex dye," in *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, J. N. Chakraborty Ed.: Woodhead Publishing India, 2014, pp. 187-199.
- [54] M. Khatri *et al.*, "Dyeing and characterization of regenerated cellulose nanofibers with vat dyes," *Carbohydrate Polymers*, vol. 174, pp. 443-449, 2017.
- [55] T. A. Nguyen, C.-C. Fu, and R.-S. Juang, "Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads," *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 313-324, 2016/11/15/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.102>.
- [56] B. Zhang, X. Dong, D. Yu, and J. He, "Stabilization mechanisms of C.I. Disperse Red 60 dispersions in the presence of its dye–polyether derivatives," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 405, pp. 65-72, 2012/07/05/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.038>.
- [57] C. Comninellis and G. Chen, *Electrochemistry for the Environment*. Springer, 2010.
- [58] B. A. Fil, "Antep fıstığı işleme atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle arıtılması," Doktora Tezi Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 376258, 2014.

- [59] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, and D. L. Cocke, "Electrocoagulation (EC)—science and applications," *Journal of hazardous materials*, vol. 84, no. 1, pp. 29-41, 2001.
- [60] F. Özyonar and Ö. Gökkuş, "Hibrit olarak alüminyum ve demir elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon prosesleri ile sulu çözeltilerden salisilik asit gideriminin araştırılması," *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 10, no. 2, pp. 479-486, 2021.
- [61] F. Özyonar, "Su Ve Atıksu Arıtımında Elektroflotasyon Prosesi," *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 9, no. 2, pp. 730-745, 2020.
- [62] F. Valero, A. Barceló, and R. Arbós, "Electrodialysis technology-theory and applications," *Desalination, trends and technologies*, vol. 28, pp. 3-20, 2011.
- [63] S. Vasudevan, "Can electrochemistry make the worlds water clean?—a systematic and comprehensive overview," *International Journal of Waste Resources*, vol. 6, no. 2, pp. 1-5, 2016.
- [64] E. Brillas, I. Sirés, and M. A. Oturan, "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry," *Chemical reviews*, vol. 109, no. 12, pp. 6570-6631, 2009.
- [65] N. Gören, "Mezbaha endüstrisi atık sularının fenton ve elektro-fenton prosesleri ile arıtımının araştırılması," Yüksek Lisans Tezi Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin Üniversite, Mersin, 735659, 2022.
- [66] Y. G. Asfaha, A. K. Tekile, and F. Zewge, "Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review," *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 4, p. 100261, 2021.
- [67] O. Sözüdoğru, "Endokrin bozucu maddelerin membran biyoreaktör sistemine entegre edilmiş elektrooksidasyon sistemiyle arıtımının araştırılması," Doktora Tezi Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 670472, 2021.
- [68] W. Mook, M. Aroua, and G. Issabayeva, "Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 38, pp. 36-46, 2014.
- [69] K. Van Hege, "Bottlenecks of sustainable water reuse: Advanced treatment of municipal wastewater and membrane concentrates," 2004.
- [70] R. H. Myers, D. C. Montgomery, and C. M. Anderson-Cook, *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons, 2016.
- [71] M. Behbahani, M. A. Moghaddam, and M. Arami, "Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology," *Desalination*, vol. 271, no. 1-3, pp. 209-218, 2011.
- [72] A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, D. Podstawczyk, A. Dawiec, and K. Pokomeda, "Application of response surface methodology and artificial neural network methods in modelling and optimization of biosorption process," *Bioresource technology*, vol. 160, pp. 150-160, 2014.
- [73] L. Zhang, Y. Zeng, and Z. Cheng, "Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 214, pp. 175-191, 2016.
- [74] S. Karimifard and M. R. A. Moghaddam, "Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review," *Science of the Total Environment*, vol. 640, pp. 772-797, 2018.

- [75] V. A. Sakkas, M. A. Islam, C. Stalikas, and T. A. Albanis, "Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation," *Journal of hazardous materials*, vol. 175, no. 1-3, pp. 33-44, 2010.
- [76] M. Ahmadi, K. Rahmani, A. Rahmani, and H. Rahmani, "Removal of benzotriazole by Photo-Fenton like process using nano zero-valent iron: response surface methodology with a Box-Behnken design," *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 19, no. 1, pp. 104-112, 2017.
- [77] O. Köksoy, "Taguchi ve cevap yüzeyi felsefelerinin birleştirilmesi: problem ve çözüm teknikleri," *Hacettepe Üniversitesi*, 2001.
- [78] G. V. Vittal, R. Deveswaran, S. Bharath, B. Basavaraj, and V. Madhavan, "Formulation and characterization of ketoprofen liquisolid compacts by Box-Behnken design," *International journal of pharmaceutical investigation*, vol. 2, no. 3, p. 150, 2012.
- [79] A. L. de Castro Peixoto, A. G. C. Costalonga, M. N. Esperança, and R. F. dos Santos Salazar, "Design of experiments applied to antibiotics degradation by Fenton's reagent," in *Statistical Approaches With Emphasis on Design of Experiments Applied to Chemical Processes*: IntechOpen, 2017.
- [80] A. S. Zidan, O. A. Sammour, M. A. Hammad, N. A. Megrab, M. J. Habib, and M. A. Khan, "Quality by design: Understanding the formulation variables of a cyclosporine A self-nanoemulsified drug delivery systems by Box-Behnken design and desirability function," *International journal of pharmaceutics*, vol. 332, no. 1-2, pp. 55-63, 2007.
- [81] S. C. Ferreira *et al.*, "Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods," *Analytica chimica acta*, vol. 597, no. 2, pp. 179-186, 2007.
- [82] T. Prvan and D. J. Street, "An annotated bibliography of application papers using certain classes of fractional factorial and related designs," *Journal of Statistical Planning and Inference*, vol. 106, no. 1-2, pp. 245-269, 2002.
- [83] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. John Wiley & sons, 2017.
- [84] B. A. FİL, "Sentetik Atıksulardan Elektrooksidasyon Yöntemiyle Renk Gideriminin Araştırılmasında Başlangıç Boyar Madde Kirliliği ve Sıcaklığın Etkisi," *Türk Mühendislik Araştırma ve Eğitimi Dergisi*, vol. 1, no. 2, pp. 80-85, 2022.
- [85] M. Panizza and G. Cerisola, "Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation," *Journal of hazardous materials*, vol. 153, no. 1-2, pp. 83-88, 2008.
- [86] O. SÖZÜDOĞRU, "Ti/IrO₂/RuO₂ Anot ve Paslanmaz Çelik Katot Kullanılarak Elektrooksidasyon Prosesi ile Metilen Mavisi Boyası Giderimi: İşletme Parametrelerin Rolü," *Journal of the Institute of Science and Technology*, vol. 12, no. 4, pp. 2054-2063.
- [87] Q. Zhuo, J. Wang, J. Niu, B. Yang, and Y. Yang, "Electrochemical oxidation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) substitute by modified boron doped diamond (BDD) anodes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 379, p. 122280, 2020.
- [88] C. M. Dominguez, N. Oturan, A. Romero, A. Santos, and M. A. Oturan, "Lindane degradation by electrooxidation process: effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics," *Water research*, vol. 135, pp. 220-230, 2018.
- [89] M. Mamián, W. Torres, and F. Larmat, "Electrochemical degradation of atrazine in aqueous solution at a platinum electrode," *Port Electrochim Acta*, vol. 27, no. 3, pp. 371-9, 2009.

- [90] Q. Zhang, W. Huang, J.-m. Hong, and B.-Y. Chen, "Deciphering acetaminophen electrical catalytic degradation using single-form S doped graphene/Pt/TiO₂," *Chemical Engineering Journal*, vol. 343, pp. 662-675, 2018.
- [91] C. A. Martínez-Huitle and E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 87, no. 3-4, pp. 105-145, 2009.
- [92] O. SÖZÜDOĞRU, "Ti/IrO₂/RuO₂ Anot ve Paslanmaz Çelik Katot Kullanılarak Elektrokoksiasyon Prosesi ile Metilen Mavisi Boyası Giderimi: İşletme Parametrelerin Rolü," *Journal of the Institute of Science and Technology*, vol. 12, no. 4, pp. 2054-2063, 2022.
- [93] B. Palas, G. Ersöz, and S. Atalay, "Çevre dostu atıksu arıtımı yöntemleri ile mikrokirletici giderimi kinetiğinin incelenmesi: LaFeO₃ perovskit tipi katalizör varlığında metilen mavisinin Fenton benzeri oksidasyonu," *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 32, no. 4, pp. 1181-1192, 2017.
- [94] J. Erkmén and M. ADIGÜZEL, "Acid red-20 sentetik endüstriyel boyar maddenin elektro-oksidasyon yöntemi ile sulu çözeltiden uzaklaştırılması," *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 11, no. 2, pp. 363-371, 2022.
- [95] D. Tosun, "Sentetik atıksuda elektrokoksiasyon yöntemi ile boyar madde giderimi," Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2022.
- [96] P. Gao, X. Chen, F. Shen, and G. Chen, "Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter," *Separation and purification technology*, vol. 43, no. 2, pp. 117-123, 2005.
- [97] D. Salari, A. Niaei, A. Khataee, and M. Zarei, "Electrochemical treatment of dye solution containing CI Basic Yellow 2 by the peroxi-coagulation method and modeling of experimental results by artificial neural networks," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 629, no. 1-2, pp. 117-125, 2009.
- [98] R. Keyikoğlu, "Boyar maddelerin molekül ağırlığının elektrokoksiasyon ve elektrokoagülasyon proseslerinde renk giderme verimine etkisi," Bursa Teknik Üniversitesi, 2018.
- [99] S. Günaslan, D. Tosun, and B. A. Fil, "Drimaren Orange Boyar Maddesinden Renk Gideriminde Destek Elektrolit Türü ve Konsantrasyonun etkisi," *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, no. 49, pp. 38-42, 2023.
- [100] S. Günaslan and B. A. Fil, "Ti/IrO₂/RuO₂ Anot Kullanılarak Organik İçerikli Gerçek Atıksulardan Renk Giderilmesinde pH ve Akım Yoğunluğunun Etkisi," in *International Conference on Scientific and Innovative Studies*, 2023, vol. 1, no. 1, pp. 262-267.
- [101] G. D. Değermenci, "Removal of reactive azo dye using platinum-coated titanium electrodes with the electro-oxidation process," *Desalination and Water Treatment*, vol. 218, pp. 436-443, 2021.
- [102] W.-L. Chou, C.-T. Wang, C.-P. Chang, M.-H. Chung, and Y.-M. Kuo, "Removal of color and COD from dyeing wastewater by paired electrochemical oxidation," *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 20, no. 1, pp. 78-85, 2011.