T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ TERS OSMOZ KONSANTRESİNİN BİPOLAR ELEKTROTLARIN KULLANILDIĞI KOMBİNE ELEKTROKİMYASAL PROSESLER İLE ARITIMI

Miray YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Haziran, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ TERS OSMOZ KONSANTRESİNİN BİPOLAR ELEKTROTLARIN KULLANILDIĞI KOMBİNE ELEKTROKİMYASAL PROSESLER İLE ARITIMI

Miray YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 30.06.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Emine CAN GÜVEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hüseyin Kurtuluş ÖZCAN, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Tekstil Endüstrisi Ters Osmoz Konsantresinin Bipolar Elektrotların Kullanıldığı Kombine Elektrokimyasal Prosesler İle Arıtımı" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Miray YILMAZ

İmza

Aileme

ve

eşime

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi, deneyim ve rehberliğiyle bana yön veren, akademik anlamda katkı sağlayan, aynı zamanda mesleki anlamda bir idol olarak gördüğüm değerli danışmanım Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ'e teşekkürlerimi sunarım. Sabırlı yaklaşımı ve yapıcı değerlendirmeleri, çalışmamın her aşamasında yol gösterici olmuştur.

Çalışma sürecinde fikir alışverişlerinde bulunduğum ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım İrem ÖZEN ve Şule YÜKSEL'e, süreç boyunca göstermiş oldukları anlayış ve katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Bu yoğun ve yorucu süreçte daima yanımda olan, sabrıyla, anlayışıyla ve manevi desteğiyle bana güç veren sevgili eşim Fatih YILMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez sürecinde yaşadığım stres ve karşılaştığım zorluklar karşısında gösterdiği olgunluk, anlayış ve destek, bu süreci benim için daha dengeli ve sürdürülebilir kılmış; motivasyonumu korumamda ve çalışmamı tamamlamamda önemli rol oynamıştır.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini daima hissettiğim aileme, özellikle anneme ve babama, teşekkür ederim. Bana kazandırdıkları değerler ve verdikleri destek, bu süreci yürütmemde belirleyici olmuştur. Onlardan aldığım "BİNİCİ" soyadıyla şekillenen yaşamımda edindiğim duruş ve çalışma disiplini, bu tez çalışmasına da doğrudan yansımıştır.

Ayrıca, her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili kardeşlerime ve yeğenlerime de teşekkür ederim. Varlıkları bana moral ve motivasyon kaynağı olmuştur.

Tez çalışmamda katkısı bulunan, sürecin farklı aşamalarında destek veren herkese içtenlikle teşekkür ederim.

Miray YILMAZ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ xii
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 7
1.3 Hipotez 7
2 TEKSTİL ENDÜSTRİSİ 8
2.1 Atıksu Oluşumu ve Karakterizasyonu 9
2.2 Atıksu Geri Kazanım Yöntemleri 12
2.2.1 Membran Konsantresi ve Özellikleri 14
2.2.2 Membran Konsantresi Arıtma Teknikleri 16
3 ELEKTROKİMYASAL TEKNOLOJİLER 19
3.1 Elektrokoagülasyon 19
3.2 Elektroflotasyon 22
3.3 Elektrofenton 23
3.4 Elektro-oksidasyon 23
3.5 Elektrokimyasal Prosesleri Etkileyen Faktörler 26
3.5.1 Başlangıç pH Değeri 26
3.5.2 Akım yoğunluğu 29
3.5.3 Elektrot Malzemesi 29
3.5.4 İletkenlik 31
3.5.5 Sıcaklık 32
3.5.6 Reaksiyon Süresi 33
3.5.7 Elektrotlar Arası Mesafe 33
3.5.8 Reaksiyon Konfigürasyonu 34

4 VERİ MODELLEME **39**
4.1 Cevap Yüzey Yöntemi 39
4.2 Box Behnken Tasarımı (BBT) 40
4.3 İstatiksel Analiz 41
5 MATERYAL-METOT **42**
5.1 Tekstil Atıksuyu TO Konsantresi ve Analitik Yöntem 42
5.2 Elektrokimyasal Prosesler 44
5.3 Deneysel Tasarım Yöntemi 45
5.4 Veri Analizi ve Maaliyet 47
6 BULGULAR **49**
6.1 Kontrol Deneyleri 49
6.2 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe Prosesleri için Anot Tipi Etkisi 53
6.3 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe Prosesleri için Bipolar Elektrot Etkisi 60
6.4 EC/EO Kombine Prosesler için Matematiksel Model Geliştirilmesi 63
6.5 Model Uyumluluğu Testleri 66
6.6 Cevap Yüzey Grafikleri ve İşletme Parametrelerinin Etkisi 75
6.7 Optimum Koşulların Belirlenmesi ve Validasyon Sonuçları 86
6.8 Enerji Tüketimleri 87
7 SONUÇ **89**
KAYNAKÇA **91**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **121**

SİMGE LİSTESİ

A_{436}	436 nm absorbans değeri
A_{525}	525 nm absorbans değeri
A_{620}	620 nm absorbans değeri
ABD$	ABD Doları
i	Akım
$Al(OH)_4^-$	Alüminat iyonu
$Al(OH)_3$	Alüminyum hidroksit
NH_3-N	Amonyak azotu
t	Arıtma süresi
As	Arsenik
C_0	Başlangıç kirletici konsantrasyonu
HCO_3^-	Bikarbonat iyonu
Fe	Demir
$Fe(OH)_3$	Demir hidroksit
S_{anot}	Efektif anot yüzey alanı
k	Faktör veya parametrelerin sayısı / hız sabiti
F	Faraday sabiti
P	Fosfor
x_i	Girdi faktörleri
H2	Hidrojen gazı
H_2O_2	Hidrojen peroksit
OH	Hidroksit
ClO^-	Hipoklorit iyonu
HOCl	Hipokloröz asit
ω_{ii}	İnteraktif katsayılar
SS_{ij}	İnteraktif terimlerin hesaplanmış kareler toplamı

SS_{ii}	Kuadratik terimlerin hesaplanmış kareler toplamı
TPC_{ij}	İnteraktif terimlerin toplam katkı yüzdesi
δ_r	İstatistiksel hata
$CaCO_3$	Kalsiyum Karbonat
CO_3-2	Karbonat iyonu
CO_2	Karbondioksit
kWsa	Kilowatt saat
R	Kirletici giderim verimi
Cl_2	Klor gazı
Co	Kobalt
SS_{ii}	Kuadratik terimlerin hesaplanmış kareler toplamı
TPC_{ii}	Kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdesi
Pb	Kurşun
PbO2	Kurşun Dioksit
≤	Küçük eşittir
SS_i	Lineer terimlerin hesaplanmış kareler toplamı
TPC_i	Lineer terimlerin toplam katkı yüzdesi
ω_0	Model sabiti
O_2	Oksijen
O_3	Ozon
RuO2	Rutenyum Dioksit
°C	Santigrat derece
Si	Silisyum
$NaOH/H_2SO_4$	Sodyum hidroksit/sülfürik asit
Na^+	Sodyum iyonu
NaCl	Sodyum klorür
H_2O	Su
SO_4^{2-}	Sülfat iyonu
C_t	t anındaki kirletici konsantrasyonu
TiO2	Titanyum Dioskit

V	Voltaj
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AAV	Anlık akım verimi
AKM	Askıda Katı Madde
Al	Alüminyum
ANOVA	Varyans Analizi
APHA	Amerikan Halk Sağlığı Birliği
AY	Akım Yoğunluğu
BBT	Box–Behnken Tasarımı
BDD	Bor katkılı elmas
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
$BOİ_5$	5 günlük Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BP	Bipolar
CBZ	Karbamazepin
Ct	Konsantrasyon-zaman değeri
CYY	Cevap Yüzey Yöntemi
çKOİ	Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
dk	Dakika
DSA	Çözünmez elektrotlar
EC	Elektrokoagülasyon
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit kompleksi
EF	Elektro-Fenton
EİOP	Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri
EO	Elektro-oksidasyon
EP	Elektro-perokson
g/L	Gram/litre
gr	Gram
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
m^3	Metreküp

mA/cm^2	Miliamper/santimetrekare
MBR	Membran Biyoreaktör
MF	Mikrofiltrasyon
mg/L	Miligram/litre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MMO	Karışık Metal Oksit
MP-P	Monopolar paralele bağlantı
MP-S	Monopolar seri bağlantı
NF	Nanofiltrasyon
PC	Peroksikoagülasyon
pH	Hidrojen potansiyeli
PS	Fenolik sintan
Pt	Platin
RN	Renk numarası
Rpm	Devir/dakika
RS	Reaksiyon Süresi
SET	Spesifik Enerji Tüketimi
SM	Standard Metotlar
SSD	Sıfır Sıvı Deşarjı
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde
TÇM	Toplam Çözünür Katı Madde
TO	Ters osmoz
TOK	Toplam Organik Karbon
U	Uranyum
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Tesislerin proses akış şeması **10**

Şekil 2.2 Kumaş işleme içerikleri **11**

Şekil 3.1 Elektrot düzenlemesinin farklı konfigürasyonları **37**

Şekil 3.2 Bipolar Al ve Fe Elektrotları Kullanan Kombine Proseslerin Konfigürasyonları **38**

Şekil 5.1 Kombine elektrokimyasal proses için deney düzeneği 1) Manyetik karıştırıcı 2) Elektroliz reaktörü 3) Elektrotlar 4) Kabloblar 5) DC Güç Kaynağı **46**

Şekil 5.2 Optimizasyon çalışması akış diyagramı **48**

Şekil 6.1 Al elektrotların kullanıldığı EC, EO ve EC/EO/Al prosesler ile KOİ giderim verimleri **54**

Şekil 6.2 Fe bipolar elektrotların kombine elektrokimyasal prosesler üzerindeki etkileri **55**

Şekil 6.3 Elektrokimyasal proseslerde anlık akım verimi (%), anot verimliliği (g.KOİ/A.sa.m2) ve SET (kWsa/kg KOİ) parametrelerinin KOİ giderme verimi üzerine etkisi **58**

Şekil 6.4 Elektrokimyasal proseslerde anlık akım verimi (%), anot verimliliği (g.KOİ/A.sa.m2) ve SET (kWsa/kg KOİ) parametrelerinin KOİ giderme verimi üzerine etkisi **63**

Şekil 6.5 Bipolar Al elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal proseslerde bipolar elektrot sayısının etkisi **66**

Şekil 6.6 Bipolar Fe elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal proseslerde bipolar elektrot sayısının etkisi **68**

Şekil 6.7 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimi için pareto grafiği **80**

Şekil 6.8 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimi için lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdeleri **75**

Şekil 6.9 EC/EO/Al prosesi ile KOİ giderim verimi için model ve tanımlama grafikleri **82**

Şekil 6.10 EC/EO/Al prosesi ile RN giderim verimi için model ve tanımlama grafikleri **83**

Şekil 6.11 EC/EO/Fe prosesi ile KOİ giderim verimi için model ve tanımlama grafikleri **84**

Şekil 6.12 EC/EO/Fe prosesi ile RN giderim verimi için model ve tanımlama grafikle **85**

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1 Tekstil atıksuyu TO konsantresi karakterizasyonu **43**

Tablo 5.2 BBT için bağımsız değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri ... **47**

Tablo 6.1 BBT ile elde edilen KOİ ve RN giderim verimlerinin gerçek ve tahmini değerleri **65**

Tablo 6.2 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri model cevaplarının istatiksel sonuçları **68**

Tablo 6.3 EC/EO/Al prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları **69**

Tablo 6.4 EC/EO/Fe prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları **701**

Tablo 6.5 Kombine elektrokimyasal prosesler için optimum koşullar ve doğrulanan değerler **86**

ÖZET

Tekstil Endüstrisi Ters Osmoz Konsantresinin Bipolar Elektrotların Kullanıldığı Kombine Elektrokimyasal Prosesler İle Arıtımı

Miray YILMAZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Tekstil sektörü en çok su kullanılan endüstriyel alanlardan biri olup, üretim sırasında oluşan atık suların etkin arıtımı ve geri kazanımı, su verimliliği açısından oldukça önemlidir. Tekstil sektöründe oluşan yüksek miktardaki atıksuların sürdürülebilir kaynak yönetimi kapsamında membran sistemler ile geri kazanımı hedeflenmekte ve pek çok üretim tesisinde kullanılmaktadır. Tekstil sektöründe kullanılan membran sistemler sonucu oluşan membran konsantrelerinin arıtımı ve yeniden kullanılabilirliği, sektör ile ilgili bir diğer önemli konudur. Bu çalışmada, gerçek tekstil endüstrisi ters osmoz (TO) konsantresinin elektrokoagülasyon ve elektro-oksidasyon proseslerin eş zamanlı gerçekleştiği kombine elektrokimyasal proseslerle arıtımında; arıtma verimliliği, proses optimizasyonu, etkin bipolar elektrot tipi ve enerji tüketimleri araştırılmıştır. Al bipolar elektrotların kullanıldığı (EC/EO/Al) ve Fe bipolar elektrotların kullanıldığı (EC/EO/Fe) iki farklı kombine elektrokimyasal prosesin işletme parametreleri Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ve Box-Behnken Tasarımı (BBT) ile modellenmiştir. Sayısal analiz ile elde edilen optimum deneysel koşullar, EC/EO/Al prosesi için pH 5,77, akım yoğunluğu 8,47 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 93,9 dk ve EC/EO/Fe prosesi için pH 6,85, akım

yoğunluğu 8,5 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 94,7 dk olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yürütülen doğrulama deneyleri ile EC/EO/Al prosesi kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve renk numarası (RN) giderim verimleri sırasıyla %89,5 ve %93,0 ve EC/EO/Fe prosesi KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %82,5 ve %93,5 olarak bulunmuştur. Ayrıca, EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri için spesifik enerji tüketimleri (SET) sırasıyla 5,6 kWsa/kgKOİ ve 10,8 kWsa/kgKOİ olarak hesaplanmıştır. EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile yüksek verimlilikte arıtılan tekstil endüstrisi TO konsantresi, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde belirtilen deşarj limitlerini sağlamaktadır. Sonuç olarak, uygulanan iki kombine elektrokimyasal prosesin tekstil endüstrisi TO konsantresinin efektif arıtımı için alternatif yöntemler olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tekstil endüstrisi, TO konsantresi, kombine elektrokimyasal prosesler, optimizasyon, enerji tüketimi

ABSTRACT

Treatment of Textile Industry Reverse Osmosis Concentrate by Combined Electrochemical Processes Using Bipolar Electrodes

Miray YILMAZ

Department of Environmental Engineering
Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

The textile industry is one of the industrial sectors that uses the most water, and the effective treatment and recovery of wastewater generated during production is extremely important in terms of water efficiency. The recovery of the large volumes of wastewater generated in the textile industry through membrane systems is targeted as part of sustainable resource management and is widely used in many production facilities. The treatment and reusability of membrane concentrates resulting from membrane systems used in the textile industry is another important issue related to the sector. In this study, the treatment efficiency, process optimization, effective bipolar electrode type, and energy consumption of combined electrochemical processes in which electrocoagulation and electro-oxidation processes occur simultaneously in the treatment of real textile industry reverse osmosis (RO) concentrate were investigated. The operating parameters of two different combined electrochemical processes one using Al bipolar electrodes (EC/EO/Al) and the other using Fe bipolar electrodes (EC/EO/Fe) were modeled using the Response Surface Method (RSM) and Box-Behnken Design (BBD). The optimal experimental conditions obtained through numerical analysis were determined as pH 5.77, current density 8.47 mA/cm², and reaction time 93.9 min for the EC/EO/Al process, and pH 6.85, current density 8.5 mA/cm², and reaction

time 94.7 min for the EC/EO/Fe process. Validation experiments conducted under these conditions revealed chemical oxygen demand (COD) and color number (CN) removal efficiencies of 89.5% and 93.0%, respectively, for the EC/EO/Al process, and 82.5% and 93.5%, respectively, for the EC/EO/Fe process. Additionally, the specific energy consumption (SEC) for the EC/EO/Al and EC/EO/Fe processes was calculated as 5.6 kWh/kgCOD and 10.8 kWh/kgCOD, respectively. The textile industry RO concentrate treated with high efficiency using the EC/EO/Al and EC/EO/Fe processes meets the discharge limits specified in the Water Pollution Control Regulation. As a result, it was concluded that the two combined electrochemical processes applied are alternative methods for the effective treatment of textile industry reverse osmosis (RO) concentrate.

Keywords: Textile industry, RO concentrate, combined electrochemical processes, optimization, energy consumption

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Küresel ölçekte moda ve giyim pazarının büyümesi ile tekstil endüstrisine ihtiyaç artmakta ve 2022'den 2030'a kadar %4'lük bir büyüme oranı beklenmektedir. Bu büyüme ile ham madde işlemeye yönelik su talebinde bir artış gözlemlenmesi düşünülmektedir. Bu durumun 93 milyar m^3 suya eşdeğer olduğu tahmin edilerek dünyanın atıksu üretiminin %20'sini temsil edeceği öngörülmektedir [1].

İnsanların beslenmeden sonra en çok ihtiyaç duyduğu tekstil endüstrisi ile üretim sürecinde liflerden iplik, ipliklerden kumaş veya farklı malzemelerin üretimi söz konusu olmaktadır. Üretim süreci genel olarak kuru ve ıslak prosesler olarak ayrılabilmektedir. Kuru proseslerde su tüketimi olmayıp katı atık oluşumu gözlemlenmektedir. Ancak kumaşın işlenmesini içeren ıslak proses aşamasında kumaşın renklendirilmesi, baskı yapılması ve terbiye edilmesi söz konusu olmaktadır [2]. Islak işlem aşamasında kumaşın kalitesinin arttırılması için boya ve kimyasal katkı maddeleri kullanılmaktadır [3]. Bu durum genel olarak yüksek konsantrasyonda boya maddesi ile karakterize edilen atıksu ile ilgilenilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır [4]. Uygulanan işlemler sonucunda yüksek debide ve konsantrasyonda atıksu çıkışı gözlemlenmektedir [2]. Üretim sürecinde birçok farklı hammadde kullanılmakta ve farklı işlemler uygulanabilmektedir [3]. Oluşan atıksuların özellikleri ve miktarları, kullanılan boyanın, kimyasalların ve üretim süreçlerine farklılığına göre değişkenlik göstermektedir. Ancak tekstil endüstrisi atıksuları genel olarak 150-12000 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), 80-6000 mg/L biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), 15-8000 mg/L toplam askıda katı madde (TAKM), 1000-1600 mg/L klorür, 50-2500 mg/L Pt-Co renk ile karakterize edilmektedir[5]. Atıksu ayrıca yüzey aktif maddeler, ağır metaller, oksitleyici ve indirgeyici maddeler gibi diğer kirleticileri de içermektedir [6].

Döngüsel ekonominin mevcut durumunda, tekstil sektörü özellikle su kirliliği konusunda büyük bir kirletici olarak geniş çapta kabul edilmekte ve atıksuyun uygun şekilde arıtılması ve suyun yeniden kullanılması önemli bir konu haline gelmektedir [7], [8]. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması için birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Karmaşık bileşimi göz önüne alındığında koagülasyon-flokülasyon ve adsorpsiyon gibi fizikokimyasal yöntemlerin, ozon, fenton, elektro-Fenton (EF) gibi ileri oksidasyon prosesinin (İOP) tekil veya kombine şekilde uygulanması gerekliliği ortaya çıkmaktadır [9]. Ancak kullanılan koagülasyon-flokülasyon sistemleri ile yüksek miktarda çamur oluşumu gözlemlenmekte ve arıtma maliyeti artmaktadır [10]. Adsorpsiyon sistemleri ile kullanılmış adsorbanın rejenerasyonundaki zorluk, adsorban verimliliğindeki azalma ve bakım masrafları nedeniyle kullanım potansiyeli sınırlı kalmaktadır [9]. Yasal atıksu deşarjlarının zamanla sıkılaştırılması, yüksek giderim veriminin sağlanması amacıyla birçok arıtma alternatifine ek olarak tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında membran sistemler de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [2]. Ek olarak suyun tekrar kullanımı göz önüne alındığında tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında en sürdürülebilir teknolojilerden birisinin membran sistemler olduğu vurgulanmaktadır [11].

Membran filtrasyon sistemleri, özellikle nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (TO), tekstil atık sularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmakta olup, yoğun renk ve tuzu etkili bir şekilde ortadan kaldırarak yeniden kullanımını sağlamaktadır [12], [13]. Tekstil atık sularının geri dönüşümünde yaygın olarak kullanılan TO, su kalitesini iyileştirirken, ikincil bir kirlilik olarak yoğunlaştırılmış bir atık su üretmektedir [14], [15]. Çoğu tesis, TO atıklarına sıvı sıfır deşarj (SSD), atıksuyun hiçbir sıvı fazda alıcı ortama deşarj edilmeden, tamamının yeniden kullanıma kazandırılması veya katı forma dönüştürülerek bertaraf edilmesi hedefine ulaşmak için yoğunlaştırılmış atığı katı atığa dönüştürmek üzere yüksek enerji ve maliyetli yöntemler kullanmaktadır [15]. Membran filtrasyonunun etkinliği, yoğunlaştırılmış atıkların çevresel olarak sürdürülebilir bir şekilde arıtılmasıyla sınırlıdır. TO konsantrelerinin yüksek KOİ ve tuzluluk içeriği nedeniyle, geleneksel biyolojik yöntemlerin düşük verimliliği ve sınırlı biyolojik arıtılabilirliği nedeniyle ileri arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [15], [16]. Tekstil endüstrisi membran konsantre atıksuları genel olarak organik, inorganik kirleticiler, kireç önleyiciler ve

köpük önleyiciler açısından zengindir. Konsantre içeriği 8,0±0,2 pH, 450±20 mg/L KOİ, 200±35 mg/L TOK, 5800±700 mg/L TÇM, 2000±400 mg/L Na^{+}, ve 4500±300 mg/L SO_4^{-2} parametreleri ile karakterize edilmektedir [17]. Yüksek tuz konsantrasyonu ve karmaşık yan ürün içeriğinden dolayı konsantre atıksuların sonraki işlem olarak uygulanacak biyolojik arıtmada doğrudan kullanımı zorlaşabilmektedir [18]. İleri arıtma yöntemleri arasında, yüksek tuzlulukla karakterize edilen karmaşık atık sular için sıklıkla kullanılan İOP, güçlü ve seçici olmayan oksidanlar üreterek, dirençli organik kirleticileri parçalamada etkilidir; bunlar arasında hidroksil radikalleri bulunmaktadır [19]. Son yıllarda, elektrokoagülasyon (EC) ve elektro-oksidasyon (EO) gibi elektrokimyasal prosesler, membran konsantrelerinin arıtılması için incelenmiştir [20], [21], [22], [23] .

EC, askıda katı maddelerin (AKM) hızlı sedimantasyonunu sağlayarak düşük enerji tüketimiyle etkin bir şekilde giderilmesini mümkün kılarken, çözünmüş organik kirleticilerin (özellikle çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ)) arıtılmasında etkinlik açısından sınırlamalara sahiptir [24], [25]. EC, anotta metal çözünmesi (M^{+}) ve katotta hidrojen gazı (H_2) oluşumu yoluyla çözeltide $Al(OH)_3$ veya $Fe(OH)_3$ gibi koagülantlar üretmekte ve üretilen koagülantlar, yük nötralizasyonu, flokülant oluşumu ve gaz flotasyonu mekanizmalarıyla kirleticilerin giderilmesini sağlamaktadır [26].

EO, kirleticileri doğrudan anot yüzeyinde oksitleyerek (anodik oksidasyon) veya aktif klor türleri gibi güçlü oksidanlar üreterek dolaylı yoldan, tamamen karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O)'ya mineralize edebilmektedir [27]. Organik maddelerin doğrudan oksidasyonu, kirleticilerin çözeltiden difüzyon yoluyla anot yüzeyine adsorpsiyonu ve organik maddelerin anot yüzeyinde doğrudan elektron transferi ile oksitlenmesi olarak iki aşamada gerçekleşmektedir [28]. Dolaylı oksidasyon, elektrotlarda klor, hipoklorit, hidrojen peroksit ve ozon gibi güçlü oksidanların üretimi yoluyla gerçekleşebilmektedir [27]. Atık sularda bulunan yüksek tuzluluk seviyeleri, elektriksel iletkenliği artırarak hücre voltajını düşürmektedir. Bu durum, enerji verimliliğini iyileştirirken, anodikte üretilen aktif klor türlerinin yardımıyla kirleticilerin daha yüksek verimlilikle giderilmesini sağlamaktadır [28], [29].

Son yıllarda, kombine EC/EO uygulamaları, endüstriyel atık su arıtımında ilgi görmeye başlamıştır. Bu birleşik sistem, EC'nin AKM'lerin giderilmesini ve EO'nun çözünmüş, dirençli organik kirleticilerin arıtılmasını daha etkili hale getirerek sinerjik bir etki yaratmaktadır. EC ve EO yöntemlerinin birleşik kullanımı, her iki yönteminin de sınırlamalarını ortadan kaldırarak, sinerjik bir etki yaratarak her iki süreçten de daha yüksek verimlilik ve etkinlik elde edilmesini sağlamaktadır [24], [30], [31].

Elektrokimyasal sistemlerde, elektrotların bağlantı türü, sistemin performansını doğrudan etkilemektedir ve bu elektrot dizileri genellikle iki ana kategoriye ayrılmaktadır: monopolar ve bipolar [32]. Monopolar konfigürasyonda, her bir elektrot doğrudan enerji kaynağına bağlanırken, bipolar sistemde yalnızca uçtaki elektrotlar enerji kaynağına bağlanmaktadır. Elektriksel alan, ara elektrotları polarize etmekte ve bir yüzey anottan, diğer yüzey ise katottan işlev görmektedir [33]. Bipolar bağlantı, enerji verimliliği ve daha kısa işlem süreleri sağladığı için tercih edilmektedir ve alüminyum (Al) ve demir (Fe) elektrotlarının kombine kullanımı, koagülasyon ve giderim verimliliğini artırarak atık su arıtımında etkili sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır [34]. Sadece iki uç elektrotun enerji kaynağına bağlanması, sistem bağlantılarını basitleştirmektedir, bu da ekipman maliyetlerini düşürmekte ve daha kolay tasarım fırsatları sunmaktadır [35]. Ayrıca, sistemde n adet bipolar elektrot kullanıldığında, toplamda n+2 aktif elektrot yüzeyi elde edilmektedir; bu da reaktörün etkin yüzey alanını artırarak koagülasyon verimliliğini iyileştirmektedir [33]. Yazıcı Güvenç ve diğerleri (2024), Al-Fe kombine hibrit düzenlemesinin, tek tip elektrot kullanımıyla karşılaştırıldığında, renk gideriminde %81,3 gibi üstün verimlilik sağladığını bildirmiştir [16].

Yazizi Guvenc ve diğerleri (2024), yaptıkları çalışma ile tekstil endüstrisi konsantre atıksuyunun arıtımında EO/PC (peroksikoagülasyon) prosesi kullanarak optimum şartlarda (pH 5, akım yoğunluğu 22,5 mA/cm², elektrotlar arası mesafe 3 cm ve 120 dakikalık (dk) reaksiyon süresi) 56,8 kWsa/kg enerji tüketiminde KOİ giderim verimini %91,9 olarak elde etmişlerdir [16]. GilPavas ve diğerleri, (2017) yaptıkları çalışma ile tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtım çalışmasında pH 4, 4,1 mA/cm² akım yoğunluğu ve 90 dk'lık reaksiyon süresi ile KOİ giderim verimi %87,3, TOK giderim verimi %67,6 ve bulanıklık giderim verimini %95 olarak rapor etmişlerdir. Bu süreçte çamur üretimini 1,3 kg/m³ olarak elde etmişlerdir [36]. Xiao ve diğerleri,

(2022) yaptıkları çalışma ile sentetik atıksu arıtımında EC/EF prosesini uygulamışlar ve pH 6, 10 mA/cm² akım yoğunluğu, 30 mg/L karbamazepinin (CBZ) konsantrasyonu ve elektrotlar arası mesafe 2 cm olacak şekilde çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bu koşullarda 24,18 kWsa/kgCBZ enerji tüketimiyle ve 1,25 kg/m³ çamur üretimiyle %100 CBZ giderimi elde etmişlerdir [37]. Song ve diğerleri (2022) yaptıkları sentetik atıksu arıtımında EO/EC yöntemi ile Al ve RuO_2-IrO_2-Ti elektrotlar ile pH 7, 10,29 mA/cm² akım yoğunluğu, 1 g/L sodyum klorür (NaCl), 50 mg/L Cu-EDTA ve 60 dk'lık reaksiyon süresi ile Cu giderim verimini %85,01 ve KOİ giderim verimini %99,85 olarak elde etmişlerdir [38]. Kumar ve Basu 2024 yılında yaptıkları çalışma ile sentetik deri endüstrisi atıksuyunun arıtımında ise EC/EO prosesini kullanmışlardır. Al ve Al-Ti-Pt-RuO_2 elektrotlarla pH 4, 14,25 mA/cm² akım yoğunluğu ve 70 rpm elektrot dönme hızı ile fenolik sintan (PS) giderim verimini %100 ve toplam organik karbon (TOK) giderim verimi de %100 olarak elde etmişlerdir. Bu çalışma koşullarında enerji tüketimi 0,0453 kWsa/gPS, çamur üretimi 0,113 kg/g PS olarak rapor edilmiştir [39]. Azarian ve diğerleri (2018) yaptıkları bir çalışmada, EO veya EC süreçlerinin dericilik atık sularının arıtımında yüksek giderim sağlasa da, kombine EO/EC sürecinin, çok düşük bir KOİ değeri (≤5 mg/L) ile yeniden kullanım ve deşarj standartlarına uygun bir atık su ürettiği, ayrıca EO'ya kıyasla daha düşük enerji tüketimi (18.2 kWsa/m³) sağladığı ve daha verimli bir alternatif sunduğunu bildirmişlerdir [31]. EC'nin katkısı, EO'nun akım yoğunluğu gereksinimini azaltarak ekonomik ve çevresel avantajlar sağlamıştır. Rahi ve diğerleri (2021) yaptıkları çalışma ile petrol rafinerisi atıksuyunun arıtımı için EC/EO prosesini tercih etmişler ve paslanmaz çelik ile Al ve Gr elektrotlar, 12 mA/cm² akım yoğunluğu, 2 g/L NaCl ve 60 dk'lık reaksiyon süresinde deneysel çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada 29,45 kWsa/kgKOİ enerji tüketimiyle KOİ giderim verimi %93,75, fenol giderim verimi %96,20 ve toplam çözünmüş madde (TÇM) giderim verimi %66,88 olarak elde edilmiştir [40]. Daghrir ve diğerleri (2012) yaptıkları çalışma ile restoran atıksuyu arıtımında EC/EO yöntemi ile monopolar Gr ve bipolar Al elektrotlar kullanarak pH 7, 0,4 A akım ve 90 dk'lık reaksiyon süresi ile KOİ giderim verimini %90-90,5, 5 günlük biyolojik oksijen ihtiyacı ($BOİ_5$) %86,0, bulanıklık giderim verimini %98,1±0,2 ve TAKM giderimini %98,2±0,1 elde etmişlerdir. Ayrıca fosfat giderim verimi %88 olup, enerji tüketimi 3.89±0.41 kWsa/m³, çamur üretimi ise 2.88±0.20 kg/m³ olarak rapor edilmiştir [41]. Yılmaz

Nayır ve Kara 2018 yılında yaptıkları çalışma ile konteyner yıkama atıksuyu için EC/EO prosesini pH 3, 25 mA/cm² akım yoğunluğu ve 300 dk'lık reaksiyon süresiyle uygulamışlardır. KOİ, AKM, renk sayısı (RN) ve bulanıklık giderim verimlerini sırasıyla %89,6, %94,1, %96,5 ve %95 olarak elde etmişlerdir [42].

Çeşitli atıksuların arıtımında kullanılan kombine elektrokimyasal proseslerde elde edilen sonuçlara dayanarak bir arada uygulanan kombine elektrokimyasal prosesler EC ve EO prosesleri olup, yüksek giderim verimliliği sağlamaktadırlar. Özetlenen çalışmalara bakılarak kombine elektrokimyasal sistemlerin organik kirleticiler ve inorganik kirleticilerin giderimi üzerinde etkili oldukları anlaşılmaktadır. Kombine elektrokimyasal prosesler üzerinde etkili işletme parametreleri arasında atıksu pH değeri, anot-katot çifti, bipolar elektrot sayısı ve tipi, uygulanan elektrik akımı, elektrotlar arası mesafe, reaksiyon süresidir. Elektrokimyasal proseslerin kullanımını kısıtlayan en önemli işletme parametrelerinden enerji tüketimi, çamur oluşumu ve reaksiyon süresi bu sistemlerin kullanımı ile indirgenebilmektedir. Böylece, farklı atıksulardan organik ve inorganik kirlilik gideriminde etkin ve daha az maliyet gerektiren alternatif bir sistem olarak kombine elektrokimyasal prosesler tercih edilebilmektedir. Ancak, tekstil TO konsantrelerinin kombine elektrokimyasal proseslerle arıtılması konusundaki çalışmalar oldukça sınırlıdır. Tekstil endüstrisi atık suyundan türetilen TO konsantresinin kombine EC/EO yöntemiyle arıtılmasıyla ilgili herhangi bir araştırma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın yeniliği, gerçek tekstil TO konsantresinin arıtılmasında kombine EC/EO proseslerinin uygulanması, bipolar elektrot etkisinin ve bipolar elektrot türünün belirlenmesi, ayrıca süreç değişkenlerinin Cevap Yüzey Yönetmi (CYY) ile modellenmesidir. Bu çalışmada, Al ve Fe bipolar elektrotlar kullanılarak RN ve KOİ giderimi gibi performans göstergeleri için maksimum giderim verimliliği sağlamak amacıyla süreç parametreleri optimize edilmiştir. Deneysel veriler, CYY tasarım modellerinden biri olan Box-Behnken tasarımı (BBT) ile başarılı bir şekilde modellenmiş ve kombine elektrokimyasal süreçlerin verimliliği laboratuvar ölçeğinde kanıtlanmıştır. Bu çalışma, tekstil endüstrisinde atıksu geri kazanımını sınırlayan konsantre atık suların arıtılması için yenilikçi bir çözüm sunmakta olup, endüstriyel ölçek adaptasyonu ve optimizasyonu için bilimsel bir temel sağlamaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Tekstil endüstrisi TO konsantresi, dirençli kirletici içeriğine sahip ve renkli atıksulardır. Konvansiyonel arıtma teknikleri ile sürdürülebilir yönetimleri mümkün olmayan bu atıksuların elektrokimyasal teknikler ile arıtılabilirliği ve yeniden kullanımı değerlendirilebilmektedir. Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisi TO konsantresinin, proses suyu olarak kullanılabilmesi için kirletici seviyelerinin düşürülmesi veya deşarj kriterlerinin sağlanması amacıyla kombine elektrokimyasal sistemler ile arıtımının araştırılmasıdır.

1.3 Hipotez

Bu çalışma, dirençli kirletici içeriğine sahip tekstil endüstrisi TO konsantresinin sürdürülebilir su yönetimi kapsamında arıtımını ve geri kazanımını hedeflemektedir. EC ve EO proseslerini içeren kombine elektrokimyasal proseslerin bu atıksuların arıtımındaki etkinliğini, farklı bipolar elektrot tiplerinin etkisini ve proses parametrelerinin optimizasyonunu değerlendirecektir. Proseslerin enerji tüketim miktarları ve kirletici giderim verimleri üzerinden karşılaştırılarak kombine elektrokimyasal sistemlerin uygulanabilirliği belirlenecektir.

2
TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

Tekstil endüstrisi, yılda 215 trilyon litre su tüketerek tatlı su kaynakları üzerinde büyük bir baskı oluşturmaktadır [43]. Yüksek su tüketimi sonucu, boyalar, kimyasal yardımcı maddeler ve tuzlar içeren büyük bir atık su hacmi üretilmektedir [44]. Su kıtlığı riski ve sektörden kaynaklanan deşarjların çevresel etkileri göz önünde bulundurulduğunda, tekstil atık sularının arıtılması ve yeniden kullanılması (su geri kazanımı) kritik bir öneme sahiptir. Döngüsel ekonomi ilkeleri ve net sıfır karbon hedefleri, endüstriyel su yönetiminde atık geri kazanımı ve suyun yeniden kullanımının gerekliliğini vurgulamaktadır [15], [45]. Bu bağlamda, tekstil şirketleri, atık suları sürece tamamen geri dönüştürmeye veya en azından SSD yaklaşımları benimseyerek minimum deşarj seviyelerine ulaşmaya çalışmaktadır. SSD, sıvı deşarjını ortadan kaldırmakta ve su geri kazanımını sağlayan süreçleri mümkün kılmaktadır [15], [45].

Örme kumaş, boyama öncesinde yapılan ön işlemler kapsamında yıkama, ağartma ve nötralizasyon aşamalarından geçirilmektedir. Bu işlemler, kumaştaki kirlerin ve doğal renklerin giderilmesini, beyazlatma etkisinin artırılmasını ve kumaştan çıkıntılı liflerin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Söz konusu işlemler, kimyasal maddeler, buhar ve elektrik kullanılarak 65–85°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir [46]. Boyama sürecinde, boyanın kumaşa daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla pH kontrolü yapılmakta ve bu aşamada önemli miktarda boya ile kimyasal madde kullanılmaktadır. Boyama işlemi genellikle 60°C ile 130°C arasında uygulanmaktadır [47]. Nötralizasyon sonrası gerçekleştirilen kesim işlemi dahil olmak üzere devam eden adımlar, sabitlenmemiş boyaların giderilmesi, kumaşın yıkanması, kimyasallarla yumuşatılması ve son olarak kumaşın kullanım amacına uygun şekilde kesilmesini içermektedir. Bu aşamalarda sıcaklık 40°C ila 95°C arasında değişmekte ve kimyasallar ile buhar işlem girdileri olarak kullanılmaktadır [48]. Terbiye bölümünde ise, kumaş 230–

250°C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işlemi ile boyut ayarları stenter makinesi aracılığıyla düzeltilmektedir [48]. Germe makineleri doğrudan doğal gaz brülörleriyle veya termik yağ ile dolaylı olarak ısıtılmaktadır. Bu makinede kurutma işlemi tamamlanmakta, ardından kumaş sıkıştırılmakta ve kalite kontrol için incelenmektedir [48] .



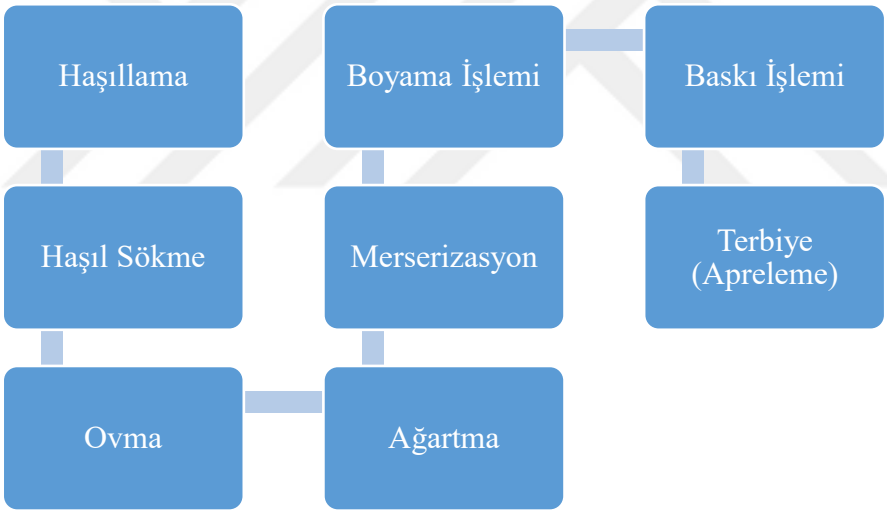
Şekil 2.1 Güney Asya örme kumaş tesislerinin proses akış şeması [48]

2.1 Atıksu Oluşumu ve Karakterizasyonu

Tekstil üretimi, liflerden başlayarak tüketiciye sunulan ürünlere kadar dört temel aşamadan geçmektedir [49].

- İplik üretimi: Liflerin bir araya getirilip bükülerek iplik haline getirilmesidir.
- Kumaş üretimi: İpliklerin birbirine dik veya çapraz olarak bağlanmasıdır (dokuma veya örme).
- Kumaş işleme (ıslak prosesler): Kumaşın renk, desen ve kalite kazandırmak için çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlere tabi tutulmasıdır (kumaş hazırlama, boyama, baskı ve terbiye).
- Tekstil imalatı: Kumaş ve ipliğin, kullanıcıların ihtiyaçlarına göre (giyim, havlu, halı, perde vb.) şekillendirilmesi ve dikilmesidir.

Kuru proseslerde su tüketimi olmayıp katı atık oluşmaktadır. Islak prosesler, kumaş işlemeyi içermektedir. Bu aşamalarda, kumaş renklendirilmekte, baskı yapılmakta ve terbiye edilmektedir. Bu işlemler sırasında fazla miktarda su kullanılmakta ve çok miktarda atıksu üretilmektedir [2].



Şekil 2.2 Kumaş işleme içerikleri [50]Kumaş işleme içerikleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

- Haşıllama, dokuma öncesi yapılan bir işlemdir. Bu işlemde, ipliklerin dokuma, örme veya tufting gibi işlemlerde kopmaması, dayanıklı ve esnek olması için yapışkan bir sıvı ile kaplanmaktadır. Bu sıvı, doğal veya yapay maddelerden yapılabilmektedir. Doğal maddeler arasında nişasta ve türevleri, selüloz ve türevleri, yumurta akı gibi maddeler vardır. Yapay maddeler arasında ise Stiren-Maleik asit kopolimerleri, polivinilalkoller ve Poliakrilatlar gibi maddeler vardır. Haşıllama işlemi sırasında, lif ve iplik artıkları, nişasta kalıntıları gibi katı atıklar

meydana gelmektedir. Ayrıca, çok az da olsa, KOİ, $BOİ_5$ ve AKM değerleri yüksek olan atıksular da oluşmaktadır [3].

- Haşıl sökme, dokuma öncesi iplik veya kumaşa uygulanan haşıl maddesinin uzaklaştırılması işlemidir. Haşıl maddesi, iplik veya kumaşın dokuma, boyama veya baskı sırasında hasar görmesini önlemek için kullanılmaktadır. Haşıl maddesini çıkarmak için üç tür yöntem vardır: asitli haşıl sökme, oksidatif haşıl sökme ve enzimli haşıl sökme [51]. Haşıl sökme işlemi sırasında, çok miktarda atıksu üretilmektedir. Bu atıksu, $BOİ_5$ değeri yüksek olan kirleticiler içermektedir. Haşıl sökme işlemi, tekstil endüstrisinin toplam atıksu hacminin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır [49].

- Ovma, elyaf veya iplik üzerinde bulunan istenmeyen maddelerin su ile temizlenmesi işlemidir. Bu maddeler arasında vaks, yağ ve selüloz dışı bileşikler vardır. Bu maddeleri çözmek veya dağıtmak için sıcak alkali, deterjan veya gliserol eter gibi çeşitli sabunlar ve çözücüler kullanılmaktadır. Bu işlem sonucunda, kimyasal ve toksik maddeler bakımından zengin bir atıksu meydana gelmektedir. Bu atıksu, pH değeri 10-11 arasında, KOİ ve AKM değerleri yüksek olan kirleticiler içermektedir [3], [52].

- Ağartma; lifler, iplikler veya kumaşlar üzerinde bulunan istenmeyen renkleri gidermek için yapılan kimyasal bir işlemdir. Ağartma için kullanılan kimyasallar arasında ClO^-, H_2O_2 ve CH_3CO_3H bulunmaktadır [53]. Ağartma işlemi sonucunda, $BOİ_5$ değeri düşük, AKM değeri yüksek olan atıksular meydana gelmektedir [3].

- Merserizasyon, pamuklu kumaşlara parlaklık ve boya tutma özelliği kazandırmak için yapılan bir işlemdir [53]. Bu işlemde, pamuklu malzemeler, %18-24 oranında kostik soda çözeltisi ile 1-3 dk arasında oda sıcaklığında işlenmekte ve sonraki aşama olarak kostik soda ile yıkanmaktadır [49]. Bu işlem sonucunda, $BOİ_5$ ve AKM değeri düşük olmaktadır, ancak doğal yağ, NaOH ve pamuk mumu içeren atıksular oluşmaktadır [3].

- Boyama işlemi, kumaş veya ipliğe renk vermek için yapılan bir işlemdir. Tekstil sektöründe, kömür katranı ve petrol ürünlerinden elde edilen sentetik boyalar yaygın olarak kullanılmaktadır [49]. Her yıl dünyada yaklaşık 7×10^7 ton sentetik boya üretilmekte ve bunun 10000 tonu tekstil endüstrilerinde

kullanılmaktadır [54]. Boya işlemi sırasında, boya molekülleri kumaş veya ipliğe nüfuz etmektedir. Isı veya kimyasallar ile kumaş veya ipliğe bağlanmaktadır. Boya işleminden sonra, kumaş fazla boya ve kimyasallardan arındırmak için yıkanmaktadır. Bu yıkama işlemi sonucunda, kimyasal ve boyar madde içeren, biyolojik olarak ayrışması zor olan atıksular oluşmaktadır [3], [44].

- Baskı işlemi, kumaş veya ipliğe renk vermek için yapılan bir işlemdir. Boyama işleminden farklı olarak, baskı işlemi sadece kumaş veya ipliğin belli kısımlarına renk uygulamaktadır. Baskı ve boyama işlemlerinde aynı tür malzemeler kullanılmaktadır. Ancak, boyama işleminde boya sıvı formda, baskı işleminde ise boya macun formda kullanılmaktadır. Böylece, boya kumaş veya ipliğe daha iyi yapışmaktadır ve dağılmamaktadır [49]. Baskı işlemi sonucunda, boyama işlemine benzer şekilde, kimyasal ve boyar madde içeren atıksular oluşmaktadır [53].

- Terbiye (apreleme) işlemi; iplik ve kumaşa istenen görünüm, dokunma ve performans özelliklerini kazandırmak için yapılan kimyasal veya mekanik işlemlerin tümüdür. Kimyasal terbiye işleminde, biyositler, sentetik organikler ve inorganik kimyasallar kullanılarak kumaşa leke direnci, yumuşaklık, su iticilik, alev geciktiricilik gibi özellikler verilmektedir [54]. Mekanik terbiye işleminde ise, kumaşın yüzeyi fırçalama ve ütüleme gibi fiziksel işlemlerle parlaklaştırılmaktadır veya matlaştırılmaktadır.

2.2 Atıksu Geri Kazanım Yöntemleri

Tekstil proseslerinde yüksek miktarda su kullanılması nedeniyle tekstil endüstrisinin atık sularının etkin bir şekilde arıtılması ve yeniden kullanılması gerekmektedir [2]. Ancak geri dönüştürülmüş atık su kalite parametreleri bir tekstil fabrikasında uygulanan işlemlere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin, boyamada sertlik, yıkamada renk önemli parametrelerdir [55].

Tekstil atık sularının arıtılmasında başlıca üç temel yöntem kullanılmaktadır: fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemlerdir. Fiziksel arıtım yöntemlerinden adsorpsiyon ve membran filtrasyon öne çıkmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi, atık sudaki boyar maddelerin yüzeye tutundurulmasıyla kirleticilerin giderilmesini sağlamaktadır. Uygulaması oldukça kolay ve boyar madde giderimi açısından

verimli bir yöntemdir; fakat adsorban malzeme zamanla doygunluğa ulaşmakta ve yenilenmesi gerektiği için maliyetli olabilmektedir. Membran filtrasyon ise mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), NF ve TO gibi tekniklerle suyun içindeki partiküller, tuzlar ve boyar maddeleri yüksek oranda giderilmektedir. Su kalitesini artırmada çok etkilidir; ancak membranların tıkanması ve sistemin ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, yöntemin dezavantajlarındandır. Kimyasal arıtım yöntemleri içinde koagülasyon-flokülasyon, İOP ve EO yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle, atık sudaki renk ve partiküller kimyasal çöktürme yoluyla hızla giderilebilmektedir; fakat bu işlem sonunda oluşan çamurun bertarafı çalışılması gerekilen bir alan olarak dikkat çekmektedir. İOP, ozon, ultraviyole (UV) ve hidrojen peroksit gibi güçlü oksidanlar yardımıyla zor ayrışan organik kirleticileri parçalamakta ve suyun toksisitesini azaltmaktadır. Ancak bu yöntemin kimyasal tüketimi yüksek olduğu için maliyeti artmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon ise elektriğin yardımıyla kirleticileri oksitleyerek sudan uzaklaştırmaktadır. Reaktif ihtiyacı azdır ve yüksek verimli bir yöntemdir; ancak elektrik tüketimi ve elektrot değişim maliyetleri dikkat edilmesi gereken işletme parametrelerindendir [5]. Biyolojik arıtma, KOİ, toplam azot, amonyum, nitrat ve nitritin etkili bir şekilde giderilmesiyle sonuçlanan tekstil atık sularının arıtımı için uygulanabilmektedir. Özellikle membran biyoreaktör kullanılarak yapılan arıtımlar, renk giderimine odaklanarak tekstil atık sularının arıtımı için etkili bir yöntemdir [2].

Filtrasyon teknolojisi, pigment açısından zengin atık su sistemlerini filtrelemek ve geri dönüştürmek için kullanılmaktadır [10]. Bu teknik ayrıca atık suyu ağartmak ve merserize etmek için de oldukça sık kullanılmaktadır. Membran filtrasyon işlemi birkaç adımda ilerlemektedir. NF işlemi sırasında düşük moleküler ağırlıklı bileşikler ve birkaç iki değerlikli tuz parçalanmaktadır (veya daha küçük birimlere parçalanmaktadır). UF işlemi atık su sisteminden partikülleri ve makromolekülleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır ve MF işlemi askıda kalan maddeleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır [56]. NF işlemi renk giderimlerini yönetmek için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Suyu tekrar kullanılabilir hale getirmek için tekstil atık suyunu arıtmak üzere NF kullanılarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, düşük basınç koşulları altında ($\leq$500 kPa) yüksek akılar üretildiğini ortaya koymaktadır. Bu koşullar altında elde edilen ortalama boya giderme oranı

%98 iken, NaCl giderme oranı %14'ten az olarak sonuçlanmaktadır. NF işlemini gerçekleştirmek için kullanılan membranlar, boyaların ve monovalent tuzların verimli bir şekilde fraksiyonlanmasını sağlamak için kullanılmaktadır. Bunun nedeni, membranların gevşek yüzey yapısının tuzların geçişini kolaylaştırmasıdır [57]. Membran işlemleri sırasında süzüntü akısında bir azalma gözlemlenmekte ve bu, membranların yüzeyindeki moleküllerin birikmesinden kaynaklanabilmektedir [5].

TO tekniği mineral tuzları ve organik bileşikleri etkili bir şekilde gidermek için kullanılmaktadır [56]. TO membranları inorganik iyonları ve çeşitli organik molekül kombinasyonlarını NF membranlarından daha verimli bir şekilde giderebilmektedir [58] . Süzüntüler genellikle renksizdir ve düşük iletkenlik ile karakterize edilmektedir. Bu membranlar yüksek basınç koşulları altında çalışmalıdır ve NF membranlarına potansiyel alternatiflerdir. Bunlar boya banyosu atıklarından atık su geri kazanımı için kullanılabilmektedir [59]. NF ve TO dahil olmak üzere bir dizi boyalı atık su arıtma yönteminin verimli olduğu gözlemlenmiştir [60]. Bu süreçlerin ekonomik ve fiziksel olarak dostça olduğu görülmektedir. Süreçler atık suyu arıtmak ve tuzu geri kazanmak için etkili bir şekilde kullanılabilmektedir. Bu teknikler kullanılarak arıtılan atık su yeniden kullanılabilmektedir. Sektöre özgü TO arıtma performansı, atığın doğasına ve ön arıtma işlemlerine bağlıdır. Kullanılacak olan suyun özelliklerine göre membran konfigürasyonları değişiklik gösterebilmektedir [5].

2.2.1 Membran Konsantresi ve Özellikleri

Membran teknolojileri, su veya diğer sıvıları ayırmak için hızlı bir yöntemdir. Bu yöntemin modüler tasarımı, arıtma sistemlerinin kapasitesini artırmayı kolaylaştırmaktadır. Diğer arıtma yöntemlerinden farklı olarak, membran teknolojiler, çok çeşitli bileşiklere veya kirleticilere karşı seçici olabilmektedir. Bu nedenle, membran teknolojiler, tekstil endüstrisinin karmaşık atık suyunu arıtmak için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Membran prosesler ile tekstil atıksularını arıtmak için, şunlara dikkat etmek gerekmektedir: Arıtılacak su içinde hangi maddelerin tutulması isteniyorsa, ona göre membranın gözenek boyutu seçilmelidir. Membran materyali, atık suyun sıcaklığına, kimyasal özelliklerine ve pH değerine dayanabilecek türden olmalıdır. Membran şekli ve türü, arıtma verimliliği ve maliyeti açısından uygun olmalıdır [52].

- MF yöntemi, boya işlemi bittikten sonra ya da son durulama sırasında oluşan kolloidal boyaları ayırmak için kullanılabilmektedir. Ancak bu yöntem, boya işleminde kullanılan diğer kimyasalları ayırmak için yeterli değildir. Bu yüzden MF yöntemi, NF gibi daha gelişmiş bir arıtma yönteminden önce ön arıtma olarak kullanılmalıdır.
- UF yöntemi, partiküller ve büyük moleküllerin giderilmesinde oldukça iyidir. UF yöntemi ile indigo gibi zor çözünen boyaların da temizlendiği bilinmektedir. Tekstil atıksularında, bir UF seramik membranı, çeşitli boya konsantrasyonlarında reaktif siyah boya çözeltilerinin rengini etkili bir şekilde gidermektedir [61] Doğrudan NF kullanılarak renk, iletkenlik, toplam çözünmüş katılar ve bulanıklık giderme yüzdeleri sırasıyla %90-95, %45-70, %50-72 ve %90-92 olarak elde edilmiştir [62].
- NF yöntemi, düşük molekül ağırlıklı organik moleküller ve iki değerlikli iyonlar gibi sert su bileşenlerini etkili bir şekilde tutmaktadır. NF, düşük enerji tüketimi nedeniyle çeşitli endüstriyel atıkların uzaklaştırılmasında daha popülerdir. Nano filtrelemenin, diğer geleneksel ayırma tekniklerine göre, daha az enerji yoğun olması ve işlenen türlere çok az zarar vermesi veya hiç zarar vermemesi gibi çeşitli avantajları vardır [62]. Boyalar, NF işlemi kullanılarak çeşitli boyalar içeren çözeltilerden uzaklaştırılabilmektedir. Kırmızı, siyah ve mavi boyaların uzaklaştırılmasının sırasıyla %93,77, %95,67 ve %97 olduğu rapor edilmiştir [63].
- TO yöntemi, boya banyosu atıklarındaki tüm iyon ve bileşikleri temizlemek için kullanılabilmektedir. Bu yöntemle elde edilen süzüntü renksiz ve çok az tuzlu olmaktadır. TO süzüntü, endüstriyel boyutlarda yapılan birçok iplik boyama deneyinde olduğu gibi boyama işlemlerinde direkt olarak kullanılabilmekte ve bu sayede su kullanımı ve tesis işletim giderleri %50 civarında azaltılabilmektedir. Toplam alkalilik, NH_3–N, TN, sertlik ve bulanıklığın ortalama uzaklaştırma oranları, TO kullanılarak sırasıyla %87,7, %91,3, %85,0, %82,8 ve %76,9 olmuştur [13].
- MBR sistemleri, polimerik veya seramik malzemeden yapılmış MF ve UF modüllerinin kullanıldığı arıtma sistemleridir. MBR teknolojisinin avantajı,

membranın küçük gözenek çapı nedeniyle atık bileşikleri biyolojik olarak parçalayabilmesi ve arıtılmış suyu karışık sıvıdan ayırabilmesidir [64].

Membran filtrasyon işlemi yüksek geri kazanım oranı, küçük ayak izi ve düşük çamur hacmi oluşturmaktadır. Tuzdan arındırma ve atık su arıtımı için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. MF, NF, UF ve TO, membran türlerinden bazılarıdır. Membranların kirlenmesi ve yüksek işletme maliyeti, membran teknolojilerinin en büyük dezavantajlarıdır [65] .

2.2.2 Membran Konsantresi Arıtma Teknikleri

Tekstil endüstrisinde kullanılan membran konsantreleri, çeşitli İOP, ileri membran teknolojileri ve kombine arıtma yöntemleri ile etkin bir şekilde arıtılabilmektedir. Bu yöntemler, yüksek verimlilik, düşük tıkanma ve çevresel sürdürülebilirlik sağlamaktadır. Tekstil endüstrisi membran konsantrelerinin arıtılmasında birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Sulu çözeltilerden ozonlama ile organik kirleticilerin parçalanması ozonun doğrudan reaksiyonları ve hidroksil radikalleri (•OH) aracılığıyla meydana gelen dolaylı reaksiyonlar olarak iki mekanizmada gerçekleşmektedir. Ozonun kendi kendine parçalanması ve çözünmüş organik maddelerdeki elektronca zengin aromatik gruplarla etkileşimi sonucunda oluşan •OH, organik bileşiklerle daha geniş bir spektrumda reaksiyon gösterebilmektedir [66]. Ozon, güçlü bir oksidan özelliği taşımakta ve özellikle elektron yoğunluğu yüksek fonksiyonel gruplara sahip moleküller üzerinde seçici bir etki göstermektedir [67]. Kimyasal atıksuların içerdiği kirliliğin türüne bağlı olarak, oksidasyon süreçlerinde birden fazla mekanizma eş zamanlı olarak ortaya çıkabilmektedir. •OH oluşum hızı, özellikle su matrisinin özelliklerine (pH, alkalinite ve doğal organik madde bileşimi ve miktarına) bağlıdır. Düşük pH koşullarında, moleküler ozonun doğrudan elektrofilik etkileşimi baskın reaksiyon olmaktayken buna karşın, ozon suda parçalanarak daha güçlü oksitleyici özellik gösteren •OH üretmektedir (dolaylı ozonlama). Dolaylı ozonlama, seçicilik göstermeyen, hızlı bir reaksiyon türü olup, özellikle alkali ortamda etkin şekilde gerçekleşmektedir ve her iki mekanizma da organik bileşenlerin tamamen mineralizasyonuna veya oksijen içeriği daha yüksek ara ürünlerin oluşumuna yol açabilmektedir [68]. Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri (EİOP), güçlü oksitleyici serbest radikalleri, özellikle •OH yerinde üretebilme yeteneğine sahiptir ve bu radikaller organik kirleticilerin seçici olmayan şekilde parçalanmasını

sağlayabilmektedir. EF, EO, PC ve elektro-perokson (EP) yöntemleri, EİOP kapsamında yer almaktadır. EP yöntemi, ozon jeneratörü aracılığıyla elde edilen ozonun, katotta yerinde üretilen H_2O_2 ile reaksiyona girerek •OH oluşturması esasına dayanmaktadır [69]. EP prosesi, ozon ve H_2O_2 arasındaki etkileşim yoluyla yoğun miktarda •OH üretebilmekte ve bu sayede kirleticilerin giderimi, ozonlama ve elektroliz yöntemlerine kıyasla çok daha hızlı gerçekleşmektedir [70]. Adsorpsiyon, boya giderimi için en yaygın yöntemlerden biri olup endüstriyel atıksuların renk gideriminde geniş ölçekte uygulanmaktadır. Bu süreçte adsorban seçimi kritik öneme sahiptir ve atıksu arıtımında çok sayıda adsorban türü kullanılmaktadır. Adsorpsiyon hem organik hem de inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili olmakla birlikte, çevresel risklerin azaltılabilmesi için uygun şekilde bertaraf edilmesi gereken atıklar oluşturmaktadır. Bu bağlamda adsorbanların rejenerasyonu, adsorpsiyon sonucu oluşan atık miktarını ve arıtımın ekonomik maliyetini azaltmaya yönelik olarak önem kazanmaktadır. Kullanılmış adsorbanların rejenerasyonunda kimyasal, biyolojik ve fiziksel süreçlere dayanan çeşitli teknikler kullanılmaktadır [71]. İyon değişimi, suda bulunan istenmeyen iyonların, istenen iyonlarla yer değiştirmesi esasına dayanan bir su arıtma işlemidir. Bu işlemde kullanılan iyon değişim reçineleri, ağır metaller, boyar maddeler ve diğer kirleticileri giderme kapasiteleri nedeniyle tekstil atıksularının arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır [72]. İyon değişim reçinelerinin tekstil atıksuyu arıtımında kullanılmasının başlıca avantajı, belirli kirleticilerin gideriminde yüksek verimlilik sağlamalarıdır. Bununla birlikte, maliyetlerinin yüksek olabilmesi ve atıksudaki kirlilik düzeyine bağlı olarak sık rejenerasyon veya değiştirme gerektirebilmeleri dikkate alınması gereken dezavantajlardır[73].

EC-NF hibrit çalışması ile tekstil endüstrisi atık suyunda kirletici izleme parametreleri renk, koi ve toplam çözünmüş madde olarak belirlenmiştir. Çalışma koşulları; akım yoğunluğu 40 mA/cm^2, elektrotlar arası mesafesi 20 mm, elektroliz süresi 60 dk, pH 13. Membranın özellikleri; transmembran basıncı 2–12 bar, arıtma süresi 3 saat. EC işleminin giderim verimliliğine etkisi bulanıklık, renk ve KOİ için giderim verimi sırasıyla %80, %95 ve %50 olarak bulunmuştur. Hibrit proses (EC-membran) ile proses performansında iyileştirme olduğu gözlemlenmiştir. Tam bir renk giderme elde edilmiştir. KOİ ve bulanıklık giderimi sırasıyla %95 ve %99,9'a

kadar arıtılmıştır. Membran geçirgenliğinin ortalama değeri 14,2 L/sa.m^2.bar'dır. Süzüntü akışının 22,5 L/m^2sa olduğu bulundu [74].

EC'nin ön arıtma işlemi olarak kullanılması, membran kirlenmesinin azaltılması, süzülen su kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [74].

EO, aktif karbon ve NF kullanılan pilot ölçekli bir arıtma sistemi tasarlanmıştır. Kurulan sistem de renk giderimi %99,3 AKM giderimi %100, tuz içeriği yüksek renksiz suyun geri kazanımı %84,2 olarak elde edilmiştir. EO sisteminde renk yüksek verimle giderildikten sonra, işlem sırasında oluşan hidroksil radikalleri aktif karbon sistemi ile uzaklaştırılmıştır. Bu sayede membran deformasyonu önlenmiştir. Geri kazanılan tuz, kumaş boyama sürecinde tekrar kullanılmıştır. Sistemin işletme maliyeti, optimum koşullarda 2,2 ABD$/$m^3$ (40,0 kWsa/m^3 enerji tüketimi) olarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, bu pilot uygulamayla hem çevresel sürdürülebilirlik sağlanmış hem de tekstil firmaları için işletme ve tuz kullanım maliyetlerinde azalma gibi olumlu geri bildirimler elde edilmiştir [75].

3
ELEKTROKİMYASAL TEKNOLOJİLER

İOP'ler birçok dirençli organik maddenin giderilmesinde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sistemleri, oluşturulan reaktif hidroksil radikalleri ile organik kirleticilerin giderilmesinin sağlandığı arıtma sistemleri olarak tanımlamak mümkündür. Basit ekipman ihtiyacı, kolay kullanımı, çevre dostu teknolojiler olması ve yüksek giderim performansı gibi avantajlarından dolayı elektrokimyasal İOP'ler son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Elektrokimyasal prosesler, dirençli kirleticilerin gideriminde etkin olarak kullanılan İOP'lerdendir. Elektrokimyasal yaklaşım, farklı formlardaki atık suların arıtılması için en etkili geleneksel arıtma sistemlerinden biridir [76]. Çeşitli atık suların işlenmesi, çeşitli kirleticilerin ortadan kaldırılması ve daha sonra atık suların yeniden kullanılması için ayrı ayrı veya diğer geleneksel yöntemlerle birlikte kullanılan elektrokimyasal sistemler vardır. Elektrokimyasal sistemler genel anlamda 5 kısma ayrılmaktadır [77]. EC, elektrik akımı EC hücresinden geçerken hücrede oluşan elektrokoagülanlara bağlı olarak çalışmaktadır [78]. EO, serbest radikallerin etkisine bağlı olarak ve kirleticilere etki eden hidroksil radikallerini hesaba katarak kirleticileri mineralleştirerek ortadan kaldırılmaktadır [79]. Elektroflotasyon, üretilen küçük kabarcıklara bağlı olarak kaldırma kuvvetiyle hafif organik kirleticilerin kaldırma kuvvetine göre atık suyu arıtmaktadır [80]. Elektrodiyaliz, anyonik veya katyonik membran olup olmadığına bağlı olarak atık sudaki kirleticileri ortadan kaldırmaktadır [81]. EF prosesi, aktif hidroksil radikallerinin elektro-üretim üretimine bağlı olarak kirleticileri oksitleyerek atık su arıtımında kullanılmaktadır [82].

3.1 Elektrokoagülasyon

EC prosesi, özellikle iki değerlikli iyonlar ve metallerin giderimi için etkili bir alternatif yöntem olarak öne çıkmaktadır. Alüminyum, demir veya paslanmaz çelik gibi elektrotların kullanıldığı elektrolitik bir reaktör ile TO konsantresi gibi atıksuların işlendiği bir ayırma tankında bir dizi reaksiyona dayanmaktadır. İşlem sırasında metal anotların çözünmesi, elektrot yüzeyinde koagülasyon ve

flokülasyon oluşumunu tetiklemektedir. Katot tarafında ise H_2 kabarcıkları meydana gelmekte ve bu kabarcıklar, oluşan flokları yüzeye iterek kirleticilerin ayrılmasına ve çökeltilerin etkin bir şekilde giderilmesine olanak sağlamaktadır [83]. Toksik olmayan yapıları, ucuz ve kolay erişilebilir olmaları ve basit üretimleri nedeniyle EC prosesinde elektrot olarak genellikle Fe ve Al plakalar kullanılmaktadır [84]. Anot, "kurban elektrot" olarak görev yaparak elektrolitik oksidasyonla suya koagülantlar bırakmaktadır. Katotta ise genellikle H_2 oluşmaktadır. Serbest kalan metal iyonları, su içinde çeşitli hidroliz reaksiyonlarına girerek metal hidroksitler oluşturmaktadır. Bu hidroksitler, atık sudaki kolloidleri ve diğer kirleticileri destabilize ederek flok oluşumunu desteklemektedir. Metal hidroksitler, partiküllerin yüzey yüklerini nötralize edip bir araya gelmelerini kolaylaştırarak çökelmelerini sağlamaktadır [85]. Al ve Fe elektrotlar kullanıldığında, EC prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik (3.1) ve (3.2) gibi özetlenebilmektedir [86].

Anot elektrot yüzeyinde;

$$M \longrightarrow {M_{(s)}}^{+3} + 3e^- \tag{3.1}$$

Katot elektrot yüzeyinde;

$$3H_2O + 3e^- \longrightarrow \frac{3}{2} H_2 + 3OH^- \tag{3.2}$$

Burada M, Al veya Fe elektrotunu temsil etmektedir.

Oluşan M^{+3} (sulu) ve OH^- iyonları, pH aralığına bağlı olarak çeşitli hidroksi monomerik ve polimerik türler oluşturarak $M(OH)_3$'e dönüşmektedir Eşitlik (3.3) [74].

$$M^{+3}(s) + 3H_2O \longrightarrow M(OH)_3 + 3H^+ \tag{3.3}$$

Son olarak, çözünür ve kolloidal kirleticiler koagülantlar tarafından adsorbe edilmekte ve ardından da çökelme yoluyla uzaklaştırılmaktadır [86].

EC özellikle daha yüksek konsantrasyonlarda toplam çözünmüş katılar, klorürler, sülfatlar, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve sodyum gibi yeraltı suyu kirleticilerini etkili bir şekilde giderebilmektedir. Son yıllardaki gelişmeler, EC

ekipmanlarının taşınabilir olmasını, endüstrilerin gereksinimlerini karşılayacak şekilde uygun şekilde özelleştirilebilmesini ve aynı zamanda verimliliğin izlenmesi için akım ve voltaj verilerinin kolayca elde edilebilmesini sağlamaktadır [87]. Rekabetçi ve etkili bir atık su arıtma tekniği olmasına rağmen, elektrokimyasal işlem yirminci yüzyılda sınırlı bir başarıya ve kabul edilebilirliğe sahip olmuştur [88]. Son teknolojik gelişmelerle birlikte, EC artık düşük akımlarda çalışabilmekte ve böylece güneş pilleri, yakıt pilleri ve yel değirmenleri üzerinde çalışabilirliği ortaya çıkmıştır [89].

EC çeşitli tekstil atıksularının arıtılmasında etkili bir yöntemdir. Tekstil atıkları genellikle kalıntı boyalar, KOİ, tuz içeriği, yüksek sıcaklık ve geniş bir pH aralığı tarafından üretilen yüksek renk seviyeleri ile ilişkilendirilmektedir. Tekstil atıksuları, mikrobiyolojik yaşam veya hayvanlar için toksik, kanserojen ve mutajenik elementler içerebilmektedir. Tyagi ve diğerleri (2013) yılında yaptıkları çalışma ile, tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımında 14,00–17,00 mA/cm² akım yoğunluğu, 20 dk işlem süresi, elektrotlar arası 4,00 cm mesafe, 2 elektrot ve pH 8,50 parametreleri kullanılarak sırasıyla KOİ'nin %76'sı ve rengin %95'i giderilmiştir [90]. Bener ve diğerleri (2019) tekstil atıksularının tarımsal sulamada yeniden kullanım potansiyelini elektrokoagülasyon yöntemi ile araştırmışlardır ve elektrot türü, akım yoğunluğu, pH ve reaksiyon süresi gibi temel parametrelerin etkilerini değerlendirmişlerdir. Al elektrot, 25 mA/cm² akım yoğunluğu ve pH 5 koşullarında en yüksek arıtma verimi elde edilmiş; bu şartlarda TOK, KOİ, bulanıklık, AKM ve renk gideriminde dikkate değer iyileşmeler sağlanmıştır. Ayrıca, süreç kinetiğinin ikinci dereceden reaksiyon modeli ile uyumlu olduğu ve işletme maliyetinin yaklaşık 1,5 $/m³ olduğu belirlenmiştir [91]. Gasmi ve diğerleri (2022) Tunus'a ait gerçek tekstil atıksuyunun arıtımında kimyasal koagülasyon ve EC yöntemlerini değerlendirmişlerdir. Her iki yöntemin de KOİ, renk ve bulanıklık gideriminde yüksek verim sağladığı belirlenmiştir. Optimum koşullarda EC ile KOİ, renk ve bulanıklık giderimleri sırasıyla %63,05, %99,07 ve %96,31 iken; kimyasal koagülasyon ile bu değerler sırasıyla %54,02, %96,21 ve %93,7 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, kimyasal koagülasyon daha düşük işletme maliyetine sahip olsa da EC daha yüksek arıtma performansı sunmuştur ve ulusal standartları karşılayarak endüstriyel olarak yeniden kullanım uygunluğunun yüksekliği belirtilmiştir [92]. Pacheco ve diğerleri (2022) tekstil atıksularının arıtımında EC

yöntemini, yanıt yüzey metodolojisi ve Box-Behnken modeli kullanarak optimize etmişlerdir ve pH, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin arıtma verimine etkilerini değerlendirmişlerdir. Alüminyum elektrotlarla %89,92 KOİ ve %99,75 bulanıklık; demir elektrotlarla ise %86,38 KOİ ve %97,67 bulanıklık giderimi elde etmişlerdir. Ayrıca U, As, V, Si, P ve Pb gibi metallerin %90'ın üzerinde uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Sonuçlar, EC'nin hem organik hem de inorganik kirleticilerin gideriminde yüksek etkinlik gösterdiğini ve tekstil atıksularının yönetiminde uygulanabilir bir teknoloji olduğunu ortaya koymuştur [93].

3.2 Elektroflotasyon

Elektroflotasyon, farklı türlerde kirletici içeren atık suların arıtılması için önemli bir yöntemdir. Organik kirleticiler gibi bu kirleticiler, üretilen küçük kabarcıklar nedeniyle hafif organik kirleticilerinin kaldırma kuvvetiyle çözelti yüzeyine getirilmesi ve kirletici tabakasının, kirletici türüne bağlı olarak sıyırma işlemiyle sıyrılmasıyla işlenebilmektedir [80] Elektroliz sırasında oluşan küçük gaz kabarcıkları (özellikle oksijen ve hidrojen), klorür ortamında elektrokimyasal hücrelerden geçerken üretilmektedir [94].

Daha büyük kabarcıklar oluşturan geleneksel hava flotasyon ünitelerinin aksine, nötr bir ortamdaki hidrojen kabarcıkları aynı metal elektrotlu oksijen kabarcıklarından daha küçüktür. Küçük kabarcıkların daha yüksek yüzey alanı nedeniyle, üretilen büyük miktardaki hidrojen, hafif kirletici parçacıkların yüzen fazında daha verimlidir ve daha yüksek bir giderme performansı ile sonuçlanmaktadır. Gaz kabarcıklarının boyutu ve miktarı, akım yoğunluğu, elektrot türü ve konfigürasyonu, pH ve elektrolit gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir [95], [96].

Eşitlik (3.4) ve Eşitlik (3.5)'te gösterildiği gibi, kullanılan elektrotların ve/veya elektrolitin metal bileşimi nedeniyle elektrokimyasal hücrede başka gazlar üretilmektedir (Eşitlik (3.6)) [97], [98] .

Katotta indirgenme reaksiyonu:

$$2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_{2_{(gaz)}} + 2OH^-_{suda} \qquad (3.4)$$

Anotta oksidasyon reaksiyonu:

$$2H_2O \rightarrow O_{2_{gaz}} + 4H^+_{suda} + 4e^- \quad (3.5)$$

Salınan diğer gazlar:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (3.6)$$

3.3 Elektrofenton

Fenton işlemi, hidrojen peroksit (H_2O_2) ile demir iyonlarının reaksiyonundan türetilebilen hidroksil radikallerinin (•OH) çalışmasına dayanan geleneksel bir atıksu arıtma sistemidir[77]

Klasik Fenton yöntemi yalnızca asidik ortamda aktif hidroksil radikalleri ürettiğinden, bir elektrokimyasal hücrede Fe^{+2} ve/veya Fe^{+3} iyonları tarafından katalize edilen H_2O_2'nin elektro-üretimine dayanan bir yöntem olan elektrofenton olarak adlandırılmaktadır. Bu sistem aktif hidroksil radikalleri üretmektedir [99]. Bu kimyasal ürün, elektrot malzemeleri ve yapılandırması, Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonu, pH, elektrolitler ve akım yoğunluğu dahil olmak üzere çeşitli çalışma değişkenlerinin etkisi altında kirleticileri oksitleyerek atık suyu arıtmak için kullanılabilmektedir [100]. Bu sistem, özellikle organik kirleticiler içeren atık suyu arıtmak için başarılı bir sistemdir [77].

3.4 Elektro-oksidasyon

EO prosesi, kirletici giderimini esas olarak doğrudan oksidasyon (elektronların oksitleyici anot yüzeyine doğrudan transferi) ve dolaylı oksidasyon (elektroaktif maddeler üreterek) yoluyla gerçekleştirmektedir. Doğrudan oksidasyon ve dolaylı oksidasyon, elektrolit çözeltisindeki çoğu kirleticinin kararlılığını bozarak daha iyi giderim elde edilmektedir [101].

Organik maddenin doğrudan oksidasyonla parçalanması esas olarak iki aşamaya ayrılır: (a) kirleticiler toplu çözeltiden yayılır ve anot yüzeyine adsorbe edilir; (b) doğrudan elektron transfer reaksiyonu (Eşitlik (3.7)) organik madde anot yüzeyinde oksitlenir.

$$M + R \longrightarrow M(\bullet R) + ne^- \longrightarrow \text{ürün} \quad (3.7)$$

Burada R organik bir bileşik, M ise anot yüzeyindeki aktif bir bölgedir.

Doğrudan oksidasyon mekanizması, genellikle düşük reaksiyon kinetiğine sahip olup kirleticilerin oksidasyon hızı sınırlıdır; bu hız, büyük ölçüde kullanılan anot malzemesinin yapısal ve yüzey özelliklerine bağlıdır. Özellikle metal ve metal oksit tabanlı anotların katalitik etkinlik sergilediği ve yüksek elektriksel iletkenlik sunduğu koşullarda, elektron transfer hızı anlamlı bir artış göstererek oksidasyon sürecinin hızlanmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, elektrodun elektro-katalitik aktivitesi, reaksiyon süreci sırasında elektrodun pasifleşmesiyle azalacak ve bu da kirleticilerin kütle transfer hızını etkileyebilmektedir [102]. Bu durum ayrıca anot malzemesinin adsorpsiyon performansına da bağlıdır. İnert elektrotlar için yüzey adsorpsiyon performansı zayıftır, bu nedenle bir pasifleştirme tabakası oluşturmak kolay değildir [103], [104]. Kirletici konsantrasyonu çok yüksek olduğunda, pasifleşme riski artmaktadır; ancak bu durum dolaylı oksidasyon yöntemleriyle giderilebilmektedir [101].

Anot yüzeyinin dolaylı oksidasyonu hidroksil radikal aracılı ile su elektrot yüzeyinde oksitlenir ve hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Bu hidroksil radikalleri anot yüzeyine adsorbe edilir ve organik madde reaksiyonlarla dolaylı olarak oksitlenmektedir (Eşitlik (3.8) ve Eşitlik (3.9)) [105] .

$$M + H_2O \rightarrow M(\cdot OH) + H^+ + e^- \quad (3.8)$$

$$M(\cdot OH) + R \rightarrow M + RO + H^+ + e^- \quad (3.9)$$

$$M(\cdot OH) + H_2O \rightarrow M + O_2 + 3H^+ + 3e^- \quad (3.10)$$

Kirleticiler anot yüzeyindeki dolaylı oksidasyonla giderilir. Oksijeni serbest bırakmak için kullanılan akım, verimliliğin azalmasına neden olabilmektedir. Oksijenin salınımı Eşitlik (3.10)'da gösterilmektedir. Sonuç olarak, elektrot malzemesinin kimyasal ve fiziksel özellikleri, sistemde oluşan reaktif ara türlerin (örneğin hidroksil radikali, aktif klor bileşikleri vb.) türünü ve verimliliğini etkileyerek kirleticilerin giderim performansını doğrudan etkilemektedir [101].

Klorür konsantrasyonu yüksek sularda seçici olmayan radikal üretiminin yanı sıra TO konsantre atıksularında bulunan klorür iyonlarının reaktif klor türlerine oksitlenmesi sağlanmakta (Eşitlik (3.11), Eşitlik (3.12) ve Eşitlik (3.13)), katotta H_2

ve klorür iyonlarının oluşumu gözlemlenmekte (Eşitlik (3.14), Eşitlik (3.15) ve Eşitlik (3.16)) ve bu sayede organik madde oksidasyon oranı arttırılabilmektedir [106], [107].

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^- \tag{3.11}$$

$$Cl_{2(g)} + H_2O \longrightarrow HClO + Cl^- + H^+ \tag{3.12}$$

$$HClO + H_2O \longleftrightarrow H^+ + ClO^- \tag{3.13}$$

$$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O\ (asidik\ şartlar) \tag{3.14}$$

$$2H_2O\ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-\ (alkali\ şartlar) \tag{3.15}$$

$$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^- \tag{3.16}$$

Okur ve diğerleri (2022), tekstil atıksularının arıtımında bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar ve Ti/RuO_2-IrO_2 elektrotlarını kullanarak EO'nun etkinliğini karşılaştırmışlardır. Optimum koşullar altında BDD elektrotları, %93 renk, %75 TOK ve %48 KOİ giderimi sağlarken, Ti/RuO_2-IrO_2 elektrotları sırasıyla %88, %62 ve %41 giderim sağlamıştır. Ayrıca BDD elektrodu ile arıtılan suların daha düşük toksisiteye sahip olduğunu vurgulamışlardır. Bulgular, elektrot türüne bağlı olarak arıtma verimliliği ve ekotoksisite farklılıklarını ortaya koymaktadır ve EO teknolojisinin tekstil atıksularının gideriminde uygulanabilirliğini göstermektedir [108]. Bakaraki Turan ve diğerleri (2021) yılında yaptıkları çalışma ile farklı anot malzemelerinin gerçek tekstil atıksularının renk giderimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir ve Pt/TiO_2, RuO_2/TiO_2, TiO_2/TiO_2 ve grafit/TiO_2 çiftleri test edilmiştir. Optimum koşullarda renk giderim verimleri %86,3 ile %93,6 arasında değişirken, enerji tüketim maliyeti en düşük TiO_2/TiO_2 ve RuO_2/TiO_2 çiftlerinde gözlemlenmiştir. Bulgular, her iki çiftin hem yüksek renk giderim verimi hem de düşük enerji maliyeti sağladığını ve bu nedenle tekstil atıksularının arıtımında tercih edilebilir olduğunu göstermiştir [109]. Kus ve diğerleri (2025) yaptıkları çalışma ile tekstil atıksularının EO yöntemiyle arıtımında sprey kaplama tekniği ile üretilmiş Ti/TiO_2–RuO_2–IrO_2 elektrotlarını kullanmışlardır. Optimum koşullar altında, renk, KOİ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %97, %84 ve %53 olarak elde edilmiştir ve işletme maliyeti 6,01 $/kgKOİ olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar,

bu anotun kullanılarak gerçekleştirilen EO sürecinin büyük ölçekli atıksu arıtımı için düşük maliyetli, hızlı ve etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir [110].

3.5 Elektrokimyasal Prosesleri Etkileyen Faktörler

Kirletici maddelerin giderilmesinde etkileyen birçok faktör vardır; bunlardan bazıları şunlardır: çözelti iletkenliği, elektrot malzemeleri, reaksiyon konfigürasyonu, çözelti pH'ı, elektrotlar arasındaki boşluk, elektroliz süresi, akım yoğunluğu, vb. gibi faktörlerdir.

3.5.1 Başlangıç pH Değeri

EC işlemi katı maddelerin etkin bir biçimde çöktürülmesini sağlamak amacıyla tercih edilirken, EO prosesi organik bileşiklerin bozunması açısından daha etkili bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Metal iyonlarının çözünürlüğü asidik ortam koşullarında artarken, bazik ortamlarda ise metal hidroksitlerin çökelme hızı artmaktadır. EO uygulamalarında genellikle asidik koşullar daha verimli oksidasyon süreçlerine imkân tanırken, EC işlemlerinde bazik ortamda koagülasyonun daha etkili olduğu ifade edilmektedir [101].

EO prosesinde asidik koşullar altında hidroksil radikallerinin oluşumu artmakta ve bu durum oksijen gazı gibi istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşmesini azaltmaktadır [111].

Asitli ortamda;

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e\ (1{,}229\ V) \qquad (3.17)$$

Alkali ortamda:

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e\ \ (0{,}401\ V) \qquad (3.18)$$

Eşitlik (3.17) ve Eşitlik (3.18) incelendiğinde, alkali koşullarda oksijen üretim potansiyelinin yalnızca 0,401 V olduğu ve bunun asidik koşullara kıyasla oksijen salınımı gibi yan reaksiyonların artmasına neden olduğu görülmektedir [101].

EO işleminin asidik ortamda daha etkin olmasının temel sebebi, düşük pH değerlerinde hidroksil radikallerinin elektrot yüzeyi ile etkileşiminin azalması ve dolayısıyla oksijen gazı salınımının sınırlandırılmasıdır. Bu durum, organik kirleticilerin doğrudan hidroksil radikalleriyle oksitlenmesini teşvik eder. Ayrıca

asidik koşullar, hidroksil radikallerini tüketen karbonat (CO_3^{-2}) ve bikarbonat (HCO_3^-) iyonlarının konsantrasyonunu düşürerek oksidasyon verimini artırmaktadır [112], [113]. Bu bağlamda EO prosesinde pH'ın asidik aralıkta tutulması, yan reaksiyonları minimize ederek genel arıtma performansını olumlu yönde etkilemektedir.

EO sürecinde alkali pH koşulları altında klorlu türlerin ortamdan kaybı önemli ölçüde azalmakta ve bu durum aktif klor bileşikleri aracılığıyla gerçekleşen dolaylı oksidasyonu desteklemektedir. Alkali koşullarda aktif klor türleri daha kararlı hale gelir ve organik kirleticilerle reaksiyona girmeleri artmaktadır. Bununla birlikte, pH değerlerinin aşırı yükselmesi anot malzemesinin çözünmesine neden olabilmektedir, bu nedenle optimum pH aralığının korunması önemlidir [114]. Aktif klor türlerinin dağılımı pH'a göre değişmekte olup, orta derecede asidik koşullarda (pH 5–7) hipokloröz asit (HOCl) baskın iken, alkali koşullarda (pH >8) hipoklorit iyonları (ClO^-) baskın hale gelmektedir. Bu durum, alkali koşullarda dolaylı oksidasyonun verimliliğini artırmaktadır [115].

Remazol Violet 5R boyar maddesinin EO yöntemiyle gideriminde anot ve katot olarak, kullanılmış pillerden elde edilen grafit elektrotlar tercih edilmiştir. Bu grafit elektrotlar reaksiyon sırasında çözünmez özellik göstererek yeni kirletici oluşumunu engellemektedir. Asidik ortam koşullarında (pH<7) hidroksil radikallerinin üretimi artmakta ve bu durum oksidasyon hızını yükseltmektedir. Buna karşılık, alkali koşullarda (pH>9) ClO^- iyonları baskın hale gelmekte ve oksidasyon gücü azalmaktadır. Akım yoğunluğunun artmasıyla renk giderimi yükselmekle birlikte, enerji tüketimi de artmaktadır. Yapılan bu çalışmada, TiO_2/grafit elektrotlarla 0,3 A akım yoğunluğunda %92,95 oranında RN giderimi sağlamışlardır. Aynı çalışmada TiO_2/grafit elektrotlar için enerji tüketiminin 1,69 kWsa/m³ olduğu, bu değerin diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında (TiO_2/TiO_2: 2,79 kWsa/m³, TiO_2/Platin: 4,475 kWsa/m³, TiO_2/RuO_2: 3,88 kWsa/m³) daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Böylece grafit elektrotların kullanımı, ekonomik ve enerji verimliliği açısından avantajlı bulunmaktadır [116].

EC işlemi sonrasında atık suyun pH değeri, asidik giriş suyunda yükselirken, alkali çıkış suyunda düşüş sergileyebilmektedir. Bu durum, EC işleminin tamponlama etkisinden kaynaklanmaktadır [29]. Asidik ortamda pH artışı, katot yüzeyinde gerçekleşen hidrojen evrim reaksiyonuna bağlanırken; pH düşüşü, öncelikle anot

bölgesinde H^+ katyonu salan hidroksit çökeltilerinin oluşumu ile su oksidasyonu, klor üretimi ve hidroliz gibi ikincil reaksiyonların bir sonucudur [117].

Düşük pH koşullarında metal iyonlarının çözünürlüğü artmakta ve bu durum koagülasyon sürecini kolaylaştırmaktadır. Buna karşın yüksek pH değerlerinde metal iyonları, hidroksit formları halinde çökelerek aktif koagülant miktarını azaltmaktadır. Optimum pH aralığında, daha büyük ve yoğun floklar meydana gelmekte; bu sayede giderim verimliliği yükselmektedir. Aşırı asidik veya alkali pH değerlerinde ise flok oluşumu azalarak işlem verimi düşmektedir. Ayrıca uygun olmayan pH seviyeleri, elektrot yüzeyinde pasivasyona yol açarak elektrokoagülasyonun etkinliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir [118].

EC sürecinde, elektrotlardan salınan metal iyonları (örneğin Fe^{+3} veya Al^{+3}), ortamın pH değerine bağlı olarak sulu fazda hidrolize uğrayarak metal hidroksitler ve çözünür metal kompleksleri oluşturur. Söz konusu türler, kolloidal ve çözünmüş kirleticileri adsorpsiyon veya çökelme mekanizmalarıyla ortamdan uzaklaştırabilen etkili koagülanlar olarak işlev görmektedir [117].

Bener ve diğerleri (2019), gerçek tekstil atık suyunda Al elektrotları kullanarak farklı pH değerlerinin (5, 8 ve 10) TOK giderimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada maksimum TOK giderimi (%65), pH 5 değerindeki ortamda elde edilmiştir. pH 10'a yükseltildiğinde giderim verimliliğinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiş olup, bu durum iki temel faktöre dayandırılmaktadır: (a) yüksek alkalinite koşullarında Al elektrotlarından açığa çıkan $Al(OH)_4^-$ türlerinin adsorpsiyon verimliliğinin düşük olması ve (b) katot bölgesinde H_2 oluşumunun hızlanmasıdır [74] .

EC işlemi sırasında, katotta gerçekleşen hidrojen evrimi ve metal hidroksitlerin oluşumu sırasındaki H^+ iyonu salınımı sonucunda çözelti pH'ı yükselmektedir. EC işleminden hemen sonra elde edilen atık suyun pH değeri genellikle alkali karakter göstermektedir [119]. Bununla birlikte, işlem süresince pH değeri zamana bağlı olarak değişim gösterebilir ve farklı kirleticiler aynı pH koşulunda eşit derecede etkin olarak uzaklaştırılamayabilir; zira her bir kirletici için optimal giderim pH'ı farklılık arz edebilmektedir. Bu bağlamda, EC sonunda oluşan nihai pH değeri, arıtma verimliliği üzerinde kritik bir etkiye sahiptir [120]. Ayrıca, pH ile akım

yoğunluğu arasında kirleticilerin uzaklaştırılma etkinliğini karşılıklı olarak etkileyen belirgin bir etkileşim mevcuttur [87].

3.5.2 Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğu, elektrot yüzey alanı başına düşen elektrik akımı olarak tanımlanır ve EC prosesinde kritik bir parametre olarak kabul edilmektedir. Bu parametre; gaz kabarcığı oluşum oranını, koagülant dozajını, flok boyutunu ve flok gelişimini doğrudan etkileyerek işlem verimliliğini belirlemektedir [121], [122]. Artan akım yoğunluğu anodun çözünme hızını yükselterek metal hidroksit floklarının miktarını artırmakta ve dolayısıyla kirletici giderim etkinliğini iyileştirmektedir. Bununla birlikte, optimum akım yoğunluğu sınırının ötesinde yapılan ilave artışlar, mevcut metal hidroksit flok miktarının kirletici çökelmesi için yeterli olması nedeniyle giderim verimliliğinde kayda değer bir giderim sağlamamaktadır [87].

Bener ve diğerleri (2019), gerçek tekstil atıksuyunda farklı akım yoğunluklarının TOK azaltma etkinliğini incelemiş ve maksimum TOK indirgeme verimini 100 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda elde etmiştir [123]. Buna karşın, 12,5 mA/cm²'lik daha düşük bir akım yoğunluğu, indirgeme verimliliğinde belirgin bir düşüşe karşılık gelmiş; çalışma, akım yoğunluğunun 12,5 mA/cm²'den 100 mA/cm²'ye yükseltilmesinin iki saatlik işlem sonunda TOK indirgeme verimliliğini %10'dan %22,5'e çıkardığını rapor etmiştir. Shen ve diğerleri ise, bu artışın giderme verimliliğini istatistiksel olarak anlamlı düzeyde iyileştirdiğini göstermiştir [124]. Tyagi ve diğerleri (2014) yaptıkları çalışma ile tekstil atık sularının arıtımı sırasında farklı bir model gözlemlenmiş olup, KOİ giderim verimliliğinin 14 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda, 20 mA/cm²'ye kıyasla daha yüksek seyrettiğini belirtmiştir [90].

3.5.3 Elektrot Malzemesi

Elektrot malzemesi, elektrokoagülasyon reaktörünün performansını doğrudan belirleyen kritik bir parametredir. Çeşitli çalışmalarda Al, Fe, Ag, As, Ba, Cr, Mg, Na, Si, Ca, Cd, Sr ve Zn gibi çok sayıda metal elektrot olarak denenmiş olmasına karşın, uygulamada en yaygın tercih Fe ve Al elektrotlardır. Bunun temel nedenleri, söz konusu metallerin düşük maliyetli olmaları, geniş ölçüde bulunabilirlikleri ve elektrokimyasal süreçlerde yüksek çözünürlük göstermeleridir. Elektrot malzemesinin türü, kirleticilerin giderimi için gerekli metal iyonu dozajını

doğrudan etkilediğinden, malzeme seçimi reaktör verimliliği açısından son derece önemlidir. Ayrıca Al ve Fe elektrotlar; plaka formunda olduğu gibi, frezeleme, kesme gibi yöntemlerle elde edilen atık parçalar (scrap) kullanılarak da üretilebilmekte ve bu sayede maliyetler daha da düşürülebilmektedir [87], [125], [126].

EO süreçlerinde anot malzemeleri, aktif ve aktif olmayan olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Aktif anotlar (örneğin Pt, IrO_2 ve RuO_2), anot yüzeyi ile •OH arasında güçlü bir etkileşim oluşturarak, •OH'nin organik bileşiklerin oksidasyonundaki reaktivitesini nispeten düşürmektedir [127], [128]. Buna karşılık, özellikle BDD gibi pasif anotlar, anot yüzeyi ile •OH arasında zayıf etkileşim sergilemekte; böylece organik bileşiklerin •OH doğrudan reaksiyonuna imkân tanımakta ve yüksek akım verimliliği ile tam mineralizasyona yol açmaktadır [129]. Çeşitli çalışmalar, BDD anotu kullanılarak tekstil atıksularındaki boyar maddelerin ve organik kirleticilerin EO ile tamamen giderilebildiğini göstermiştir; bu sayede KOİ, TOK ve RN parametrelerinde giderim sağlamışlardır [130], [131]. Birkaç çalışma, BDD anotu ile EO ile gerçek tekstil atıksularından KOİ ve rengin tamamen giderildiğini bildirmiştir [132]. Söz konusu üstün performansa rağmen, BDD elektrodunun yüksek üretim ve bakım maliyetleri, büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda uygulanabilirliğini sınırlamaktadır [130], [133]. Bu nedenle, benzer verimliliğine sahip olmakla birlikte daha düşük maliyetli anot malzemelerinin geliştirilmesi, günümüzde EO teknolojisinin yaygınlaşması açısından kritik bir gerekliliktir [128].

Titanyum destekli karışık metal oksit (Ti/MMO) anotlar, yüksek katalitik aktivite ve dayanıklılıkları sayesinde elektrooksidasyon prosesleri için umut vadeden bir alternatiftir [134]. Ti/MMO anot yüzeyinde oluşan •OH, ya fiziksel olarak (Ti/MMO (•OH)) ya da kimyasal olarak (Ti/MMO_{x+1}) adsorbe edilmekte; bu durum hem yüksek oksidasyon kapasitesi hem de elektrodun yeniden kullanılabilirliği yönünden avantaj sağlamaktadır [135]. Ayrıca, titanyum bazlı RuO_2 ve IrO_2 anotlar, düşük oksijen evrimi potansiyelleri ve atıksu arıtımındaki etkin verimleri nedeniyle son dönemde yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [128], [135]. Ticari olarak temin edilebilen bazı Ti/RuO_2 ve Ti/IrO_2 elektrotlar, BDD elektrotlarına kıyasla daha düşük maliyetli olmakla birlikte, gerçek atıksu koşullarındaki performanslarına dair

kapsamlı veriler hâlen yetersizdir ve bu konu literatürde araştırılmaya açık bir alan olarak kalmaktadır [136] .

Anot ve katot malzemelerinin RN giderimi performansı üzerinde belirleyici bir rol oynadığı ve farklı elektrot kombinasyonlarının değişken verimlilikler sunduğu bilinmektedir. Sentetik azo boyar maddelerden Direct Blue 86, başta pamuk, viskon, kâğıt ve deri boyamada yaygın olarak kullanılan anilin bazlı bir pigmenttir. Ersöz ve diğerleri (2024) çalışmasında, anot olarak Ti/IrO_2/RuO_2 kaplı titanyum, katot olarak ise paslanmaz çelik elektrot kullanılarak Direct Blue 86'nın elektrooksidatif giderim verimliliği incelenmiştir. Deneyler pH 3, 5, 7, 9 ve 11 değerlerinde işletilmiştir; pH 9'da elde edilen %98,85'lik renk giderimi, en yüksek verimlilik olarak kaydedilmiştir. Öte yandan, en düşük giderim verimi %90,69 ile pH 11'de gözlemlerken, bu koşulda enerji tüketimi de minimum düzeyde (3,39 kWsa/m^3) gerçekleşmiştir [137].

3.5.4 İletkenlik

Akım yoğunluğunun etkinliği, su veya atık suyun iletkenlik ve iyonik gücüne doğrudan bağlıdır. Ortamın iletkenliğinin artması, ohmik direncin azalmasına yol açarak elektrolitik iletkenliği yükseltmekte; bu durum, belirli bir giderim verimine ulaşmak için gereken işlem süresini kısaltmaktadır [138]. Sonuç olarak, toplam enerji tüketimi de azalmaktadır [117].

Çözeltinin elektrik iletkenliği, elektrokimyasal arıtma hücrelerinde elektrik akımının etkin iletimini sağlaması açısından kritik bir parametredir. Düşük iletkenlik, hücre içi ohmik direnç kayıplarını artırarak enerji tüketimini yükseltmekte ve oksidatif türlerin oluşumunu kısıtlayarak arıtma verimini düşürmektedir. Bu nedenle, doğal olarak yüksek iyonik içeriğe sahip atıksular, elektrokimyasal prosesler için daha elverişli koşullar sunmaktadır [139].

Elektrolitik iletkenliği artırmak amacıyla genellikle NaCl destekleyici elektrolit olarak eklenmektedir. Klorür anyonları, sert sularda $CaCO_3$ birikimini önleyerek elektrot yüzeyinde izolasyon tabakası oluşumunu engeller ve böylece diğer anyonların olumsuz etkilerini azaltır. Yüksek akım yoğunluklarında ise Cl^-, hipoklorit (OCl^-) gibi aktif klor türlerine oksitlenerek hem organik bileşiklerin hem de demir iyonlarının oksidasyonuna ve su/atık su dezenfeksiyonuna katkıda bulunabilmektedir [140], [141]. Elektrokimyasal arıtma sistemlerinin kararlı

çalışması için mevcut anyon konsantrasyonunun %20'sinin Cl^- olması önerilmektedir [117]. Ayrıca, çözeltiye eklenen destekleyici elektrolit, elektriksel iletkenliği yükselterek giderim verimliliğini artırmaktadır [142] .

Malathion giderimine odaklanan bir çalışmada, destekleyici elektrolit olarak NaCl konsantrasyonunun artırılmasının giderme verimliliğini %80'den %90'a yükselttiği rapor edilmiştir [143]. Ayrıca, NaCl ilavesi, elektrot yüzeyinde biriken yüksek bikarbonat konsantrasyonunun oluşturduğu pasif tabakanın giderilmesini de kolaylaştırmaktadır [144] .

Yüksek iletkenlik, gereken uygulama gerilimini düşürerek ekonomik verimliliği artırmakta; iyonların hızlanan hareketi ise elektroliz reaksiyonlarının kinetik performansını iyileştirmektedir. Buna karşılık, düşük iletkenlik daha yüksek gerilim gereksinimine yol açarak elektrot aşınmasını hızlandırmakta; ayrıca elektrot yüzeyinde pasivasyon oluşumuna zemin hazırlayarak hücre direncini artırmakta ve enerji kayıplarını derinleştirmektedir [139].

3.5.5 Sıcaklık

Artan sıcaklık, moleküler hareketliliği artırarak parçacıklar arasındaki çarpışma sıklığını yükseltir; bu durum, flok oluşumunu teşvik ederek kirletici giderim verimliliğini artırır. Elektrokimyasal arıtma sürecinde uygulanan elektrik akımı, sistem sıcaklığında doğal bir artışa yol açar ve akım uygulandığı sürece bu artış devam etmektedir. Başlangıç sıcaklığının yeterince yüksek tutulması hâlinde, diğer işletim parametrelerinden bağımsız olarak KOİ gideriminde artış gözlemlenmektedir. Ancak sıcaklık artışının olumlu etkileri, belirli bir eşiğin ötesinde tersine dönebilir; aşırı ısınma, sistemde biriken fazla enerjinin flokların dağılmasına neden olarak giderim verimliliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu olgu, artan akım yoğunluğuna bağlı sıcaklık yükselişi ile pıhtılaşma mekanizmasında meydana gelen değişimlerin bir sonucudur. Öte yandan sıcaklık artışı, aynı zamanda suyun elektriksel iletkenliğini artırarak işlemin genel verimliliğini destekleyen önemli bir faktör olarak öne çıkmaktadır. [120], [145], [146].

Artan sıcaklık, reaksiyon kinetiğini hızlandırarak ve metal hidroksitlerin çözünürlüğünü artırarak elektrotlardan serbestleşen metal iyonlarının suya geçişini kolaylaştırır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda flokların oluşum hızı artarken

mekanik stabiliteleri azalmaktadır; bu durum, flok parçalanmasına ve dolayısıyla giderim verimliliğinde potansiyel düşüşe yol açmaktadır [85].

3.5.6 Reaksiyon Süresi

Elektroliz süresi, kirletici giderim etkinliğinin bir diğer kritik belirleyicisidir. Elektroliz süresinin uzatılmasıyla birlikte, anotun çözünmesi sonucu üretilen metal hidroksit miktarı artmakta ve buna bağlı olarak flok oluşumu hızlanarak kirletici giderim etkinliği yükselmektedir. Bununla birlikte, belirli bir sürenin ötesine geçildiğinde, ortamda kirleticilerin çökeltilmesi için gerekli metal hidroksit flok miktarı doygunluğa ulaştığından, ek süre artışı giderim verimliliğinde anlamlı bir iyileşme sağlamamaktadır. Özetle, elektroliz süresi arttıkça giderim etkinliği önce artış gösterir; ancak optimal süre aşıldığında sabit kalan flok miktarı nedeniyle verimlilikte ilave bir yükseliş gözlenmemektedir [147].

3.5.7 Elektrotlar Arası Mesafe

Elektrotlar arasındaki mesafe, elektrolitik hücre performansının belirleyici parametrelerinden biridir. Elektroliz sırasında katot çevresinde biriken iyonlar, çözeltinin iletkenliğini düşürerek hücre içi direnç kayıplarını artırabilir; bu iyonik tabaka, mekanik karıştırma ile zayıflatılabilmektedir [148]. Öte yandan, elektrotlar arasındaki boşlukta oluşan hidrojen ve oksijen gaz kabarcıkları, iletken kesitte azalmaya yol açarak elektriksel direnci yükseltmektedir. Bu gazların hızlı tahliyesini sağlamak amacıyla oluklu veya delikli elektrot tasarımları tercih edilmektedir; böylece hücre içi gaz birikimi minimize edilerek verimlilik korunmaktadır [149].

Elektrotlar arası mesafe, elektrokimyasal reaktörün enerji verimliliği ve işletme maliyetini doğrudan etkileyen kritik bir parametredir. Sabit akım yoğunluğu altında iletkenliği yüksek atıksularda, elektrotlar arası mesafenin artırılması daha etkin bir performans sunabileceği çalışmalarda ortaya konmuştur. Buna karşılık, düşük iletkenlikli çözeltilerde enerji kayıplarını en aza indirmek amacıyla elektrotlar arası mesafenin kısaltılması önerilmektedir [87].

Elektrotlar arası mesafe, EC sürecinin belirleyici parametrelerinden biri olup, anot ve katot arasındaki elektrostatik alan şiddetini doğrudan etkilemektedir. Bu mesafenin optimum değerde tutulması, kirletici giderim verimliliğinin en üst düzeye çıkarılması açısından kritik öneme sahiptir. Elektrotlar arası mesafe çok

düşük olduğunda, yüksek elektrostatik çekim kuvveti nedeniyle metal hidroksit flokları birbirleriyle çarpışarak parçalanmakta ve böylece giderim verimi azalmaktadır. Buna karşılık, mesafenin optimum seviyeye doğru artırılmasıyla elektrostatik etkiler dengelenmekte, iyonların hareket hızı kontrol altına alınmakta ve metal hidroksitler daha stabil floklar oluşturarak kirleticileri çözeltiden daha etkin biçimde uzaklaştırabilmektedir [150]. Ayrıca, optimum elektrot mesafesinin belirlenmesi sadece proses verimliliğini değil, aynı zamanda işletme maliyetlerini de olumlu yönde etkilemektedir. Örneğin, elektrokoagülasyon yönteminin işletme maliyetinin 1,7 USD/m³ olduğu; bu değerin kimyasal koagülasyon yöntemindeki 3,5 USD/m³ maliyete kıyasla önemli ölçüde düşük olduğu çalışmalarla belirlenmiştir [118].

Düşük gerilimle işletilen EC reaktörlerinde, elektrotlar arasında en az 10 mm'lik bir açıklık önerilmektedir. Bununla birlikte, elektrot yüzeylerinde biriken metal hidroksit floklarının düzenli olarak temizlenmemesi halinde, elektrot verimliliği azalmakta ve proses stabilitesi bozulmaktadır. Bu nedenle, flok birikimini önlemek ve elektrot performansını korumak amacıyla reaktörde periyodik polarite tersine çevrimi uygulanmaktadır [121]. Ayrıca elektrot plakalarının yüzeyleri, biriken çamur tabakasının metal katyonlarının sıvıya salınımını sınırlamasını engelleyecek şekilde düzenli aralıklarla durulanmaktadır [148]. Farklı elektrot kombinasyonları da reaktör verimliliğini etkileyen bir diğer önemli faktördür; örneğin Fe–Al çift elektrot sistemleri, geniş pH aralıklarında üstün renk ve kirletici giderim performansı sergilemektedir [151].

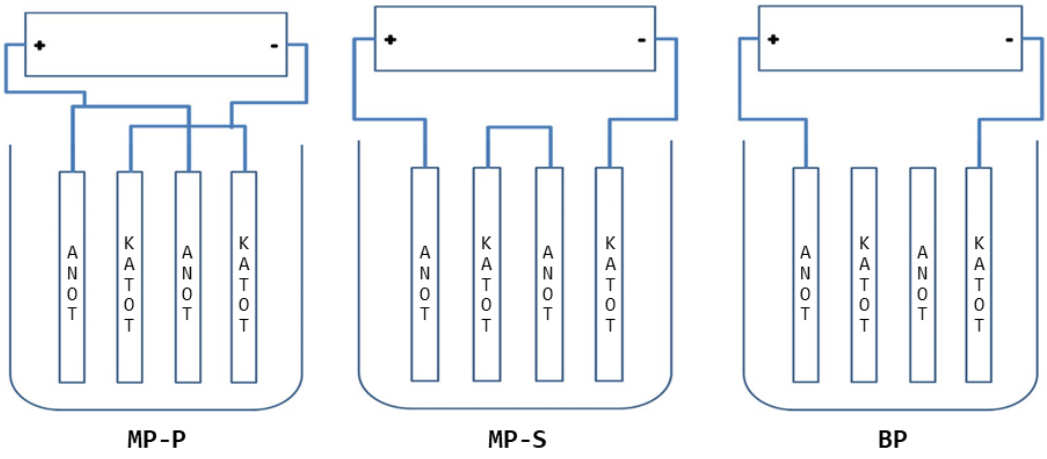
Ayrıca araştırmacılar, elektrotlar arasındaki mesafe, elektrot eğimi ve sıvı akışının sistem verimliliği üzerindeki etkilerini de değerlendirmiş ve bu parametrelerin tamamının arıtma performansı üzerinde belirgin etkiler yarattığını ortaya koymuştur [87].

3.5.8 Reaksiyon Konfigürasyonu

Elektrot dizilimi, EC sisteminin verimliliğini doğrudan etkileyen kilit bir parametredir; bu sistemde elektrotlar monopolar ve bipolar olarak bağlanabilse de (Şekil 3.1), monopolar konfigürasyon seri ve paralel düzenlemelere ayrılır [87]. Paralel bağlantıda (MP-P), tüm anot plakaları güç kaynağının pozitif terminaline, tüm katot plakaları ise negatif terminaline eşzamanlı olarak bağlıdır ve her bir

hücreden geçen akım, ilgili hücrenin ohmik direncine göre paylaştırılır. Seri bağlantıda (MP-S) ise anot-katot çiftleri birbirine iç içe bağlanarak yalnızca en dıştaki elektrotlar doğrudan güç kaynağına temas eder; bu sayede hücreler arasındaki voltajlar toplanır ve sistemden sabit bir akım geçişi sağlanır, böylece yüksek gerilim gerektiren uygulamalarda etkin akım iletimi mümkün kılınır. Bipolar (BP) bağlantı konfigürasyonunda, dış elektrotlar güç kaynağına doğrudan bağlanırken iç elektrotlar ("kurban elektrotlar") herhangi bir kablolarla temas etmez; bir dış elektrotta oluşan akım, bitişik iç elektrot yüzeyini zıt bir polariteye kutuplaştırır ve böylece her iç elektrodun bir yüzü anot, diğer yüzü katot işlevi görmektedir [121], [148], [152], [153]. Bu düzenlemede hücreler seri bağlandığından, bireysel hücre voltajları toplanarak sistemde daha yüksek bir potansiyel farkı elde edilmektedir; buna rağmen aynı elektrik akımı tüm elektrotlar boyunca sabit bir şekilde iletilir ve hem enerji verimliliği hem de proses homojenliği açısından avantaj sağlamaktadır [74].

Birkaç çalışma, işletme maliyetleri ve kirletici madde giderme verimlilikleri gibi faktörleri karşılaştırmıştır [154]. Al elektrotlu sistemlerde dört plakanın kullanıldığı üç farklı konfigürasyon MP-P, MP-S ve BPdeğerlendirilmiş; sonuçlar, MP-P ve MP-S düzenlerinin işletme maliyetleri açısından daha ekonomik olduğunu, BP konfigürasyonunun ise kirletici madde giderme performansında üstünlük sağladığını ortaya koymaktadır [85].



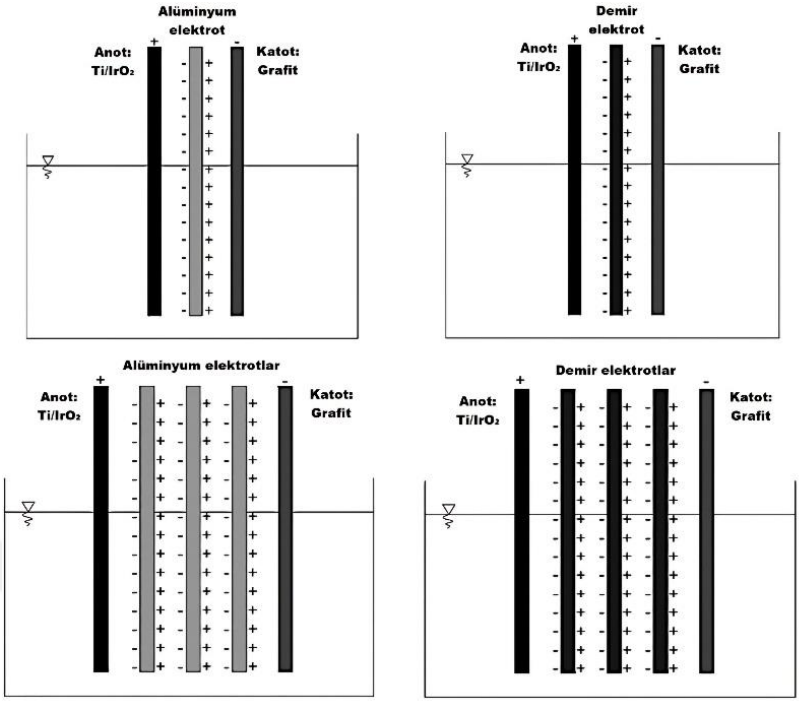
Şekil 3.1 Elektrot diziliminin farklı konfigürasyonları [87]

Fe elektrotlarının bağlantı modları, işlem performansını önemli ölçüde etkilemektedir; zira düşük akım yoğunluklarında MP-P konfigürasyonlu Fe

elektrotları daha yüksek verim sağlarken, yüksek akım yoğunluklarında BP, MP-P ve MP-S düzenlemeler benzer performans göstermektedir. Bununla birlikte, Fe elektrotları, Al elektrotlarına kıyasla eşdeğer giderim verimliliğine ulaşmak için daha uzun işlem sürelerine ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca MP-S bağlantı modunda Fe elektrotlarının nötr pH koşullarında daha iyi sonuç verdiği; Al elektrotlarının ise asidik ortamda BP konfigürasyonuyla daha yüksek verimlilik sunmaktadır. Elektrot bağlantı tipleri incelendiğinde, bipolar konfigürasyonun artan yüzey alanıyla anodik oksidasyon reaksiyonlarını desteklediği ve bu sayede EC işleminin etkinliğini artırdığı; monopolar bağlantıların ise daha sınırlı kullanılabilir yüzey alanı nedeniyle aynı akım yoğunluklarında daha düşük verimlilik sağlamakla birlikte, işletme maliyeti açısından avantajlı olmaktadır. Dolayısıyla enerji tüketimini minimize etmek ve istenen arıtma performansını elde etmek amacıyla elektrot bağlantı tipinin dikkatle seçilerek optimize edilmesi gerekmektedir [74]. Ayrıca, bipolar elektrotların düşük akım ve daha yüksek voltaj altında çalışması, anot metal çözünürlüğünü artırarak daha fazla koagülant oluşumuna imkân tanımakta; kullanım kolaylığı ve düşük bakım gereksinimi ise genel işletme maliyetini doğrudan etkilemek suretiyle uygun elektrot yapılandırmasının seçiminde kritik rol oynamaktadır [155].

EC ve EO proseslerinin tek bir reaktör içinde kombine olarak uygulanmasında kullanılan elektrot dizilim örnekleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir [137]. Bu düzenlemede, anot ve katot plakaları arasında sıralanan bipolar elektrotlar, EC ve EO mekanizmalarının eşzamanlı işlemesine olanak tanımaktadır; bipolar elektrotların bir yüzeyi negatif, diğer yüzeyi pozitif polarite taşımaktadır. Bipolar elektrot sayısı ve malzeme seçimi, kombine sistem performansını etkileyen temel işletme parametreleri arasındadır. Şekil 3.2'deki dizilimde, anot ve katot için çözünmez elektrotlar (DSA), bipolar elemanlar olarak ise Al ve Fe plakalar kullanılmıştır. Karşılaştırmalı çalışmada, Al bipolar elektrotlu sistemde KOİ giderim verimi %64,4 ve birinci mertebe reaksiyon hız sabiti (k) 0,0076 dk^{-1}; Fe bipolar elektrotlu sistemde ise sırasıyla %58,8 oranında giderim verimi ve k=0,0065 dk^{-1} olarak saptanmıştır. Dolayısıyla Al bipolar elektrot kullanımı, Fe'ye kıyasla hem KOİ uzaklaştırma etkinliğini hem de reaksiyon kinetiğini artırmaktadır; bu durum, su indirgenmesi sonucu oluşan OH^-, Al elektrot yüzeyinde gerçekleşen

kimyasal etkileşimler neticesinde ortamda daha yüksek Al^{+3} salınımı sağlamasıyla açıklanmaktadır [156], [157] .



Şekil 3.2 Bipolar Al ve Fe Elektrotları Kullanan Kombine Proseslerin Konfigürasyonları [137]

Houssini vd. (2024) tarafından karışık reaktif atıksuların EC arıtılmasında gerçekleştirilen çalışmada, Fe ve Al elektrotları kullanılarak bipolar ve monopolar bağlantı konfigürasyonları karşılaştırılmıştır. Bipolar bağlantı ile %88 KOİ, %98,5 bulanıklık ve %98 renk giderimi elde edilirken; aynı sistemde enerji tüketimi 5,22 kWsa/kg'dır. Buna karşın seri monopolar bağlantıda enerji tüketimi 10,28 kWsa/kg'a yükselmiş, giderim verimleri daha düşük kalmıştır [158]. Asfaha vd. (2022) ise pamuklu tekstil endüstrisi atıksularında pH 9 koşulunda elektrokoagülasyon uygulayarak %89 renk, %47 TOK ve %76 KOİ giderim oranlarına ulaşmışlardır [159]. Bu veriler ışığında, monopolar tasarımlar işletme maliyetleri açısından daha avantajlı olmakla birlikte, bipolar konfigürasyonlar daha yüksek kirletici madde giderme etkinliği sunmaktadır [85].

Kullanılan tekil elektrokimyasal sistemlerin atıksu arıtımında bazı dezavantajları bulunmaktadır. Uygulanan tekil elektrokimyasal prosesler genel olarak düşük akım verimliliği ve düşük giderim verimi ile sonuçlanmaktadır. Yüksek konsantrasyonda kirletici içeren atıksuların karmaşık içeriğinden dolayı tekil sistemler ile arıtılması

genellikle zordur ve bulanıklığı yüksek atıksuların elektrot üzerinde pasivasyon etkisinden dolayı ön işlem uygulanması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Guvenc vd. (2024) yaptıkları çalışma da tekstil endüstrisi konsantre atıksularının hibrit ve kombine EO ve peroksikoagülasyon prosesleri ile arıtımını incelendiğinde ve optimum şartlarda %91,9 KOİ giderim verimi elde ederek alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayabilmişlerdir [16]. Soomro vd, (2020) yılında yaptıkları çalışma ile sızıntı suyu konsantresinin arıtımı için eş zamanlı EO ile EC uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda EO sisteminden önce EC'nin uygulanmasının sonraki uygulanacak arıtma yönteminde organik kirletici yükünü azalttığını, dirençli organik içeriği düşürdüğünü ve rengin tamamen ortadan kaldırılarak endüstriyel atıksu arıtımında uygulanabilirliğini belirtmişlerdir [160].

4
VERİ MODELLEME

4.1 Cevap Yüzey Yöntemi

CYY, optimizasyon amacıyla en sık kullanılan deneysel tasarım yöntemlerinden biridir. CYY, yeni süreçlerin ve ürünlerin analizinde, tasarımında ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [161]. Bu yöntem, istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir kombinasyonu olup, deneysel verilerden ampirik bir model oluşturmak ve modelin giriş değişkenleri üzerinde maksimum veya minimum yanıtı sağlayacak optimum koşulları belirlemek amacıyla bir dizi deneyin planlanmasına olanak tanımaktadır. CYY, deneysel iş-zaman yükünü ve proses maliyetini azaltarak, optimum koşulların belirlenmesinin yanı sıra karmaşık işletme parametrelerinin proses üzerindeki etkilerini çözümleyebilme kabiliyeti göstemektedir [156], [157]. Bu sebeple de yeni nesil arıtma proseslerinin performans değerlendirmesinde sıklıkla tercih edilmektedir. CYY, birden fazla giriş değişkeninin bir sürecin performans ölçütü üzerinde etkili olduğu durumlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [162].

Elektrokimyasal sistemlerin performansı, elektrot bağlantı türlerinin yanı sıra pH, reaksiyon süresi gibi çeşitli parametrelerden de etkilenmektedir. Çok değişkenli sistemleri optimize etmek için kullanılan istatistiksel bir yaklaşım olan CYY'nin verimliliği BBT ile artırılmaktadır [162]. Bu yöntem, faktörler arasındaki etkileşimleri ve ikinci dereceden etkileri analiz ederek, az sayıda deneyle optimum işletme koşullarını belirlemeye yardımcı olmaktadır [163]. Örneğin, GilPavas ve ark. (2017), tekstil atık suyunun arıtılmasında CYY kullanarak %70 KOİ giderimi elde etmiş ve başka bir çalışmada ise %86 KOİ ve %95 renk giderimi sağlanmıştır. CYY, elektrokimyasal sistemlerde etkili bir yöntem olup, giderim verimliliğini artırarak işletme maliyetlerini azaltmada güvenilir bir araç olarak bildirilmiştir [36], [162].

4.2 Box Behnken Tasarımı

BBT üç seviyeli faktöriyel dizayn ve ikinci dereceden çok değişkenli bir tasarım yöntemi olup CYY'nin alt tasarım modellerinden biridir [164]. BBT, CYY'de ikinci dereceden modelleri tahmin etmek için kullanılan, üç seviyeli (–1, 0, +1) faktör kombinasyonlarından oluşan verimli bir deney tasarımıdır [165]. BBT'nin en önemli avantajlarından biri, tüm faktörlerin aynı anda en yüksek ya da en düşük seviyede olduğu kombinasyonları içermemesidir; böylece ekstrem durumlarda ölçüm yapılmasına gerek kalmamaktadır. BBT, parametrelerin interaktif etkilerinin belirlenme ve etki düzeyinin ölçülmesine imkân vermektedir [166]. BBT tasarımında doğrusal etkileşimleri ve kuadratik etkileri doğru bir şekilde tanımlamak için ikinci dereceden polinom modeli kullanılarak, deney sayısı minimize edilmektedir. Uygulanması gereken deney seti sayısı Eşitlik (4.1) kullanılarak belirlenebilmektedir [161].

$$Deney\ set\ sayısı = 2k(k-1) + C_0 \tag{4.1}$$

Burada, k faktör sayısını ve C_0 merkez nokta sayısını ifade etmektedir. BBT deneysel tasarım matrisinde 3 merkez nokta kullanılarak, deney seti sayısı 15 olarak hesaplanmaktadır. Tüm CYY arasında BBT dizaynı uygulandığında gerekli deney sayısı daha az olmaktadır [167], [168]. Model cevapları ve proses parametreleri arasındaki ilişkiyi gösteren genel cevap yüzey fonksiyonu aşağıdaki gibidir (Eşitlik (4.2)).

$$M = f(x_1, x_2, \ldots\ldots, x_k) \pm \delta \tag{4.2}$$

Burada M tüm sistemi, x_1, x_2,….x_k etki düzeyi ölçülen faktörleri, f cevap fonksiyonunu ve δ istatistiksel hatayı temsil etmektedir. Bu çalışmada tahmin edilen cevap (M), kirletici giderim verimini (%) temsil etmektedir.

EC/EO kombine proseslerini optimize etmek için cevap yüzey regresyon analizi uygulanacak ve kuadratik eşitlik modeli kullanılacaktır. Kuadratik eşitlik modeli Eşitlik (4.3)'te gösterilmektedir.

$$M = \omega_0 + \sum_{i=1}^{k} \omega_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \omega_{ii} x_i^2 + \sum\sum_{i<j} \omega_{ij} x_i x_j + \delta_r \tag{4.3}$$

Eşitlikte M cevabı temsil etmekte, x_i girdi faktörleri, ω_0 model sabiti, ω_{ii} (i=1,2,….k), ω_{ij} (i=1,2,…k; j=1,2,…k) interaktif katsayılar, k faktör veya parametrelerin sayısı ve δ_r ise istatistiksel hatadır.

4.3 İstatiksel Analiz

Verilerin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri, maksimum, minimum ve ortalama değerler gibi ölçütlere bağlı olarak gruplar arasındaki farkların istatistiksel anlamlılığını test etmeye yönelik güçlü bir araç olan Varyans Analizi'dir (ANOVA) [169]. ANOVA değerlendirmesi bu sonuçların varyansının ne kadar önemli olduğuna ve sistem parametreleri ile sistem tepkisi arasındaki ilişkiye dair bir fikir vermektedir. Ayrıca, sonuçların anlamlı olup olmadığını veya bir parametrenin amaç fonksiyonu üzerindeki etkisinin belirlenmesinde yol göstericidir [170]. Optimizasyon amaçları için çıktıyı veya yanıtı etkileyen sistemdeki parametrelerin katkısını analiz etmenin alternatif bir yolu olarak görülmüştür [171].

5
MATERYAL-METOT

5.1 Tekstil Atıksuyu TO Konsantresi ve Analitik Yöntemler

Tekstil atıksuyu TO konsantresi, İstanbul Hadımköy'de bulunan pamuklu tekstil sanayi tesisinde işletilen atıksu arıtma tesisinin TO ünitesinin konsantre akımından temin edilmiştir. Laboratuvar ortamına getirilen numuneler biyolojik aktivasyonu engellemek için buzdolabında +4ºC'de muhafaza edilmiştir. Her bir deneysel çalışma öncesinde numuneler buzdolabından çıkarılıp, oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Tekstil atıksuyu TO konsantresi Tablo 5.1'de verilen parametreler için karakterize edilmiş ve analizler APHA (2017)'de verilen standart metotlara göre gerçekleştirilmiştir. Analizler üç tekrarlı yapılıp elde edilen sonuçların ortalaması alınarak kaydedilmiştir. Numunelerin pH, elektriksel iletkenlik değerleri WTW Multi 9620 IDS, UV_{254} ve renk değerleri WTW 6600 Photolab Spektrofotometre ile ölçülmüştür. UV_{254} değerleri 254 nm dalga boylarında numunelerin aromatik bileşiklerinin ve hümik maddelerinin indeks üzerindeki nispi konsantrasyonlarını belirlemek için ölçülmüştür.

Çözünmüş organik maddelerin karakteristik fonksiyonel gruplarını belirleme parametresi olarak RN kullanılmış ve RN Eşitlik (5.1) kullanılarak belirlenmiştir.

$$RN = \frac{(A_{436})^2 + (A_{525})^2 + (A_{620})^2}{A_{436} + A_{525} + A_{620}} \quad (5.1)$$

Burada, A_{436}, A_{525} ve A_{620}, sırasıyla 436, 525 ve 620 nm dalga boylarındaki ölçülen absorbans değerleridir.

KOİ, NH_3-N, klorür ve TAKM değerleri sırasıyla SM 5220-C, SM 4500- NH_3-N, SM 4500-Cl-B ve SM 2540-D metotları kullanılarak belirlenmiştir. Tekstil endüstrisi TO konsantresi karakterizasyonu Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Tekstil atıksuyu TO konsantresi karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
pH	-	7,97
Elektriksel İletkenlik	mS/cm	21,5
KOİ	mg/L	1260
NH_3-N	mg/L	112
Cl^-	mg/L	7238
UV_{254}	abs	22,8
TAKM	mg/L	820
RN	abs	4,25

Proseslerin kirletici giderim verimleri Eşitlik (5.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \tag{5.2}$$

Burada R kirletici giderim verimini (%), C_o başlangıç kirletici konsantrasyonunu (mg/L), C_t t anındaki kirletici konsantrasyonunu ifade etmektedir.

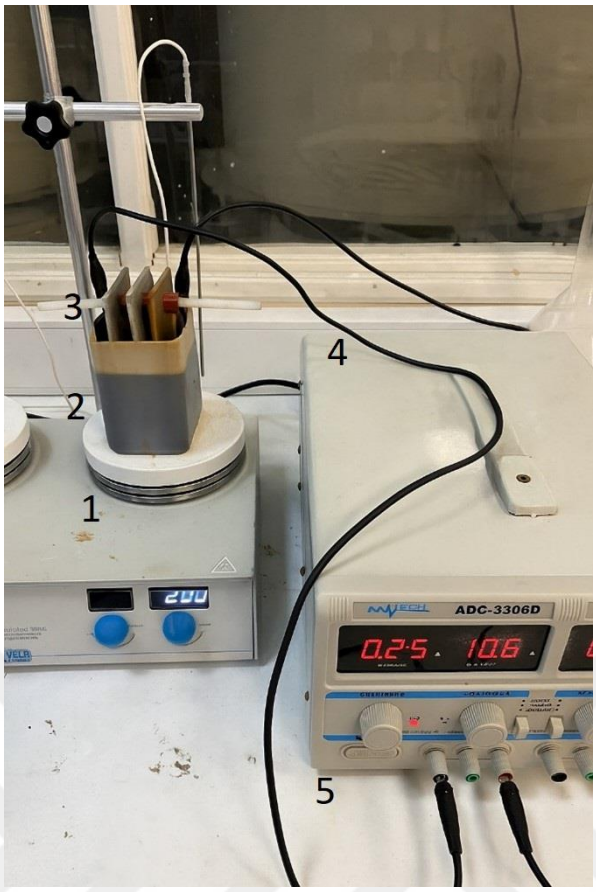
Uygulanan proseslerinin reaksiyon kinetikleri zamana bağlı olarak KOİ giderimleri için birinci dereceden kinetik model için çözümlenmiş ve reaksiyon hızları Eşitlik (5.3)'e göre hesaplanmıştır.

$$1.derece: \frac{-d(KO\dot{I})}{dt} = k_1(KO\dot{I}) \; veya \; ln\frac{KO\dot{I}_i}{KO\dot{I}_t} = k_1 t \tag{5.3}$$

Burada $KOİ_i$ ve $KOİ_t$ giriş ve t anındaki KOİ konsantrasyonunu (mg/L), k reaksiyon hız sabitini (1/dk) temsil etmektedir.

5.2 Elektrokimyasal Prosesler

Elektrokimyasal çalışmalar pleksiglas malzemeden yapılmış dikdörtgen prizma şeklinde ve maksimum reaktör hacmi 500 mL olan bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktörün boyutları 9,5 x 8 x 6,5 cm boyutlarında olup, 300 mL atıksu ile işletilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan deney düzeneği doğrudan güç kaynağı, manyetik karıştırıcı, elektroliz reaktörü, elektrotlar (anot, katot ve bipolar) ve elektrot bağlantı kablolarından oluşmaktadır (Şekil 5.1). 300 mL hacmindeki TO konsantresi reaktöre doldurularak giriş pH değeri 1 N NaOH veya H_2SO_4 ileistenilen seviyeye ayarlanmıştır. Reaktör içerisine manyetik balık atılarak manyetik karıştırıcı çalıştırılmıştır. Ardından, atıksu içerisine elektrotlar daldırılıp, doğrudan güç kaynağına bağlantıları yapılmıştır. Doğrudan güç kaynağı çalıştırılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda doğrudan güç kaynağı kapatılarak elektrot bağlantıları çıkarılmıştır. Son olarak reaktörden alınan numuneler pH'ı 7-8 aralığına getirilerek 4000 rpm'de 5 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası üst fazdan alınan numunelerde analizler gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında, EC, EO ve kombine EC/EO olmak üzere üç farklı elektrokimyasal proses işletilmiştir. Bu prosesleri birbirinden ayıran özellikleri, kullanılan elektrot tipi ve bağlanma şeklidir. Bu proseslerde çözünür elektrotlar olan Al ve Fe'in yanısıra boyutsal olarak kararlı anotlar (DSA) da kullanılmıştır. Anot-katot kombinasyonları EC prosesinde Al-Gr ve Fe-Gr; EO prosesinde Gr-Gr, kombine EC/EO prosesinde Ti/MMO-Gr, Ti/IrO_2-Gr ve Gr-Gr olup, bipolar elektrot olarak Al ve Fe elektrotlar kullanılmıştır. Çözünür elektrotların (Al ve Fe) boyutları 6 x 12 x 0,2 cm, DSA anotların boyutları 12 x 4 x 0,2 cm ve grafit elektrot boyutları 5 x 11 x 0,2 cm'dir.



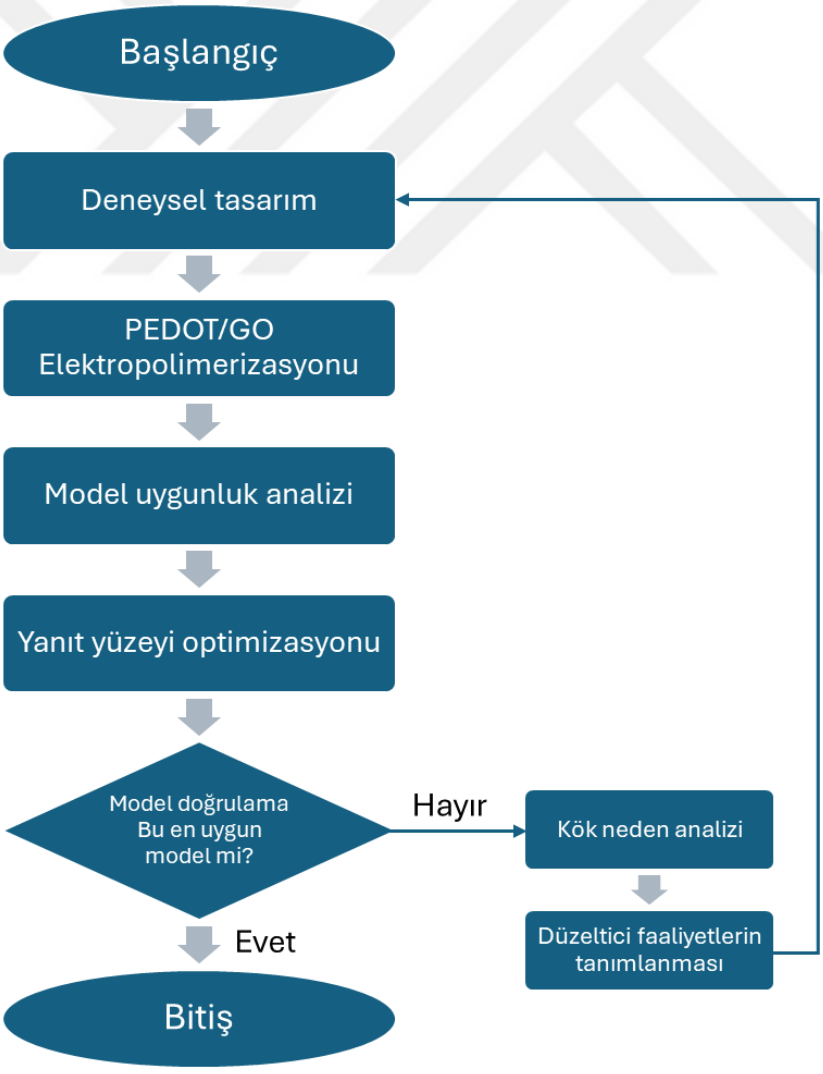
Şekil 5.1 Kombine elektrokimyasal proses için deney düzeneği 1) Manyetik karıştırıcı 2) Elektroliz reaktörü 3) Elektrotlar 4) Kabloblar 5) DC Güç Kaynağı

5.3 Deneysel Tasarım Yöntemi

EC/EO kombine prosesleri için deney sayısını azaltarak parametreler arasındaki etkileşimleri belirlemeye ve etki düzeylerini ölçmeye yardımcı olan CYY ve BBT kullanılmıştır. Kesikli prosesler için bu dizaynın kullanılması, işlem parametrelerinin etkisini anlamak ve optimum koşulları belirlemek için faydalı olmaktadır. CYY deneylerin tasarlanmasına, verilerin modellenmesine, prosese etki eden parametrelerin değerlendirilmesine ve cevaplar için optimum şartların belirlenmesine olanak sağlamaktadır [156], [157]. Proses optimizasyonu üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak proses üzerinde etkili olan faktörlerin ve değişkenlerin belirlenmesi amacıyla kontrol deneyleri yapılmıştır. İkinci adımda toplanan verilerin istatiksel analizi yapılmıştır. Faktörlerin proses cevabı üzerindeki, etkilerini belirlemek için ANOVA; faktörler arası ilişkileri görselleştirmek için ise cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Son olarak elde edilen veriler ve analiz sonuçlarına dayanarak, prosesin optimum koşullarını belirlemek

amacıyla bir model oluşturulmuştur. Deneylerin istatistiksel tasarımı ve veri analizleri için Design Expert 11.0.1.0 yazılımı kullanılmıştır.

Optimizasyon çalışması için akış diyagramı Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Model, model anlamlılığı, ardışık model kareler toplamı, uyumsuzluk testleri ve model istatistiklerine göre seçilmiştir. Model verimliliği, önerilen deney çalışmalarını gerçekleştirerek ve sonuçları öngörülen modelle karşılaştırarak doğrulanmıştır. Ayrıca, EC/EO kombine sistemler ile KOİ ve RN giderim verimi optimizasyonu için istenen koşullar belirlenmiştir. Kirletici giderim verimlerinin, tüm parametreler aralıkta iken maksimum değeri elde edeceği öngörülmüştür. EC/EO kombine sistemlerde KOİ ve RN giderim verimleri için sayısal optimizasyon, ikinci dereceden model denklemine dayanarak öngörülmüştür.



Şekil 5.2 Optimizasyon çalışması akış diyagramı [172]

Model tasarımında 3 faktörlü 3 seviyeli test dizaynı geliştirilmiştir. BBT'de bağımsız değişkenler olarak atıksuyun giriş pH değeri, uygulanan akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi belirlenmiş; modelin yanıt değişkenleri (bağımlı değişkenler) ise KOİ ve RN giderim verimleri olarak tanımlanmıştır. Değer aralıkları belirlendikten sonra CYY ve BBT yardımıyla deney matrisi oluşturulmuştur. BBT tasarımında doğrusal etkileşimleri ve kuadratik etkileri doğru bir şekilde tanımlamak için ikinci dereceden polinom model kullanılarak, deney sayısı minimize edilmiştir. Kesikli proseslerin bağımsız değişken seviyeleri -1, 0 ve +1 olarak düzenlenmiş ve değer aralıkları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Modelin istatiksel analizi, Design Expert 11.0.1.0 programı yardımıyla ANOVA değerlendirilerek yapılmıştır. Bağımsız değişkenlerin bireysel veya interaktif etki düzeylerini görselleştirmek için bu değerler kullanılarak üç boyutlu cevap yüzey grafikleri çizilmiştir.

Uygulanacak ikinci dereceden polinom model ile maksimum KOİ ve RN giderimi için elde edilen optimum şartlar altında doğrulama deneyleri yapılmıştır. Doğrulama deneyleri sonucunda model tarafından verilen optimum şartlarda deneysel olarak elde edilecek maksimum KOİ ve RN giderim verimi belirlenmiştir.

Tablo 5.2 BBT için bağımsız değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri

Bağımsız değişkenler	**Kod**	**Aralık ve seviye**		
		-1	0	1
pH	A	5	7	9
Akım yoğunluğu (AY) mA/cm^2	B	2.5	5.5	8.5
Reaksiyon süresi (RS) (dk)	C	20	60	100

5.4 Veri Analizi ve Spesifik Enerji Tüketimi

Elektrokimyasal proseslerin performans değerlendirmesi ve uygun sistemin seçiminde en önemli parametrelerden biri spesifik enerji tüketimi (SET)'dir. SET, bir prosesin 1 m^3 atıksuyun arıtımı için tüketilen enerji miktarını ifade eden önemli bir performans göstergesidir. Genellikle enerji verimliliğini değerlendirmek ve

farklı sistemleri karşılaştırmak için kullanılmakta ve Eşitlik (5.4) ve (5.5) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$SET\ (kWsa/m^3) = \frac{U \times i \times t}{10^3 \times V} \tag{5.4}$$

$$SET\ (kWsa/kgKO\dot{I}) = \frac{U \times i \times t}{10^3 \times V \times (KO\dot{I}_0 - KO\dot{I}_t)} \tag{5.5}$$

Burada $KO\dot{I}_0$ ve $KO\dot{I}_t$ sırasıyla t_0 ve t_t zamanlarında KOİ konsantrasyonlarını (kg/L), U uygulanan voltaj miktarını, i akım değerini (A), t arıtma süresini (saat) ve V atıksu hacmini temsil etmektedir.

Elektrokimyasal çalışmalarda anot verimliliği ve akım verimliliği aşağıdaki Eşitlik (5.6) ve (5.7) kullanılarak yapılmıştır. Anot verimliliği (ɳ) metrekare, amper başına saatte uzaklaştırılan, gram cinsinden KOİ, Eşitlik (5.6) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\eta\ (gKO\dot{I}/A.sa.m^2) = \frac{(KO\dot{I}_0 - KO\dot{I}_t)x\ V}{i\ x\ t\ x\ S_{anot}} \tag{5.6}$$

Burada, $KO\dot{I}_0$ ve $KO\dot{I}_t$ sırasıyla t_0 ve t_t zamanlarında KOİ konsantrasyonlarını (g/L), i akım değerini (A), t arıtma süresini (saat), V atıksu hacmini (L) ve S_{anot} efektif anot yüzey alanını (m^2) ifade etmektedir.

Elektroliz işlemi için anlık akım verimliliği (AAV) Eşitlik (5.7) kullanılarak KOİ değerinden hesaplanmıştır.

$$AAV = \frac{[(KO\dot{I})_t - (KO\dot{I})_{t+\Delta t}]\ x\ F\ x\ V}{8\ x\ i\ x\ \Delta t} \tag{5.7}$$

Burada, $KO\dot{I}_t$ ve $KO\dot{I}_{t+\Delta t}$, sırasıyla t ve (t+Δt)' deki (g O_2/L cinsinden) KOİ değerleridir. i akım yoğunluğu (A), F Faraday sabiti (96487 C/mol), V elektrolit çözeltisinin hacmi (L) ve 8 oksijenin eşdeğer ağırlığıdır.

6
BULGULAR

6.1 Kontrol Deneyleri

Tekstil TO konsantresinden kirletici gideriminde tek başına EC, tek başına EO ve kombine EC/EO proseslerinin etkisini araştırmak amacıyla öncelikle kontrol deneyleri yürütülmüştür. EC ve EO proseslerinde Al ve Fe elektrotların etkisi kontrol deneylerinde belirlenmiştir. EC/EO prosesinde bipolar elektrot olarak Al ve Fe elektrotların etkisi araştırılmıştır. Kombine proseslerde Al ve Fe elektrotlar için ayrı ayrı bipolar elektrot sayısının etkisi ve anot tipinin etkisi değerlendirilmiştir. Kontrol deneyleri sonucunda Al ve Fe bipolar elektrotlar için optimum elektrot sayısı ve EC/EO kombine prosesi için optimum anot tipi belirlenmiştir. EC prosesinde Al-Gr/Fe-Gr ve tekil EO prosesinde Gr-Gr elektrot çiftleri kullanılmıştır. EC ve EO kombine proseste, anot ve katot elektrotları olarak grafit kullanılmış; bu elektrotlar arasına üçer adet Al ve Fe plaka yerleştirilerek kontrol deneyleri yürütülmüştür. Kontrol deneylerini takiben hem Al hem de Fe plakaların kullanıldığı kombine proseslerde en etkili anot malzemesini belirlemek için farklı anot malzemeleriyle deneysel çalışmalar yürütülmüş KOİ giderim verimi, AAV, η ve SET parametreleri baz alınarak optimum anot tipi belirlenmiştir. Optimum anot tipinde bipolar elektrot sayısını belirlemek amacıyla anot-katot çifti arasında 1, 3 ve 5 adet Al veya Fe elektrot kullanılmış ve her iki proses için bipolar elektrot sayısı belirlenmiştir.

Al bipolar elektrotların kombine elektrokimyasal prosesler üzerindeki etkileri Şekil 6.1'de verilmiştir. Gr-Gr elektrotların kullanıldığı EO prosesinde proses koşulları pH 7, 6,5 mA/cm^2 akım ve elektrotlar arası mesafe 1 cm olarak uygulanmıştır. EO prosesi ile zamana bağlı olarak KOİ giderim verimi artmış ve 120 dk sonunda %43,5'e ulaşmıştır. EC prosesi için Al-Gr elektrotlar kullanılarak pH 7, akım 6,5 mA/cm^2 ve elektrotlar arası mesafe 1 cm olarak uygulanmıştır. EC prosesinde KOİ

giderim verimi ve hızı EO'ya göre daha yüksektir. Özellikle ilk 30-40 dk da KOİ giderim verimindeki artış daha belirgindir, ancak daha sonraki dk'lerde eğrinin eğimi azalmaktadır. EC prosesi ile 120 dk reaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimi %51,2'dir. EC/EO kombine prosesi için iki Gr elektrot arasına 3 Al elektrot yerleştirilmiştir. Diğer proses koşulları tekil prosesler ile aynı olup pH 7, 6,5 mA/cm^2 akım ve elektrotlar arası mesafe 1 cm'dir. EC/EO kombine prosesi, 120 dk sonunda %80,4 KOİ giderim verimi ile en verimli proses olmuştur. EC/EO prosesi reaksiyon süresinin başlangıcından itibaren dik bir eğimle hızlı bir KOİ giderim verimi artışı göstermiş ve diğer iki prosese kıyasla belirgin şekilde daha etkili olmuştur. Bu durum, EC ve EO'nun birlikte uygulanmasının sinerjistik bir etki yarattığını böylece giderim verimini arttırdığını göstermektedir. EC'nin flokülasyon yoluyla AKM'leri ve kolloidleri gidermesi, EO'nun ise organik kirleticileri parçalaması, kombine prosesin üstünlüğünü açıklamaktadır. EO, EC ve EC/EO prosesleri için reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0,0042 1/dk, 0,0059 1/dk ve 0,0128 1/dk olarak hesaplanmıştır. En düşük reaksiyon hızı EO prosesinde iken EC/EO prosesi ile en yüksek reaksiyon hızına ulaşılmıştır. Bu durum KOİ giderim hızının kombine proseste en yüksek olduğunu göstermektedir.

Fe bipolar elektrotların kombine elektrokimyasal prosesler üzerindeki etkileri Şekil 6.2'te verilmiştir. Bu proseslerde elektrotlar EC için Fe-Gr, EO için Gr-Gr, EC/EO için Gr-3Fe-Gr olup pH 7, akım 6,5 mA/cm^2 ve elektrotlar arası mesafe 1 cm olarak sabit tutulmuştur. EC, EO ve EC/EO proseslerinde KOİ giderim veriminin zamana bağlı değişimi ve reaksiyon hız sabitleri incelenmiştir. EO prosesinde 120 dk reaksiyon süresi sonunda %43,5 KOİ giderim verimine ulaşmış ve reaksiyon hız sabiti 0,0042 1/dk olarak hesaplanmıştır. EC prosesinde KOİ giderim verimi ve reaksiyon hızı EO prosesine kıyasla daha yüksek bir performans sergilemiştir. Özellikle ilk 30-40 dk içerisinde KOİ giderimindeki artış daha belirgin olmakla birlikte, ilerleyen dk'lerde eğimin azaldığı gözlemlenmiştir. 120 dk reaksiyon süresi sonunda EC prosesi ile %44,3 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. EC prosesinin reaksiyon hız sabiti 0,0047 1/dk olarak belirlenmiştir. Fe bipolar elektrotların kullanıldığı EC/EO kombine prosesi ile 120 dk sonunda %71,0 KOİ giderim verimi ile en yüksek giderim verimi sağlamıştır. Fe bipolar elektrotların kullanıldığı EC/EO prosesinde reaksiyonun başlangıcından itibaren KOİ giderimi hızlı bir artış göstererek diğer iki prosese göre belirgin şekilde daha etkili olmuştur.

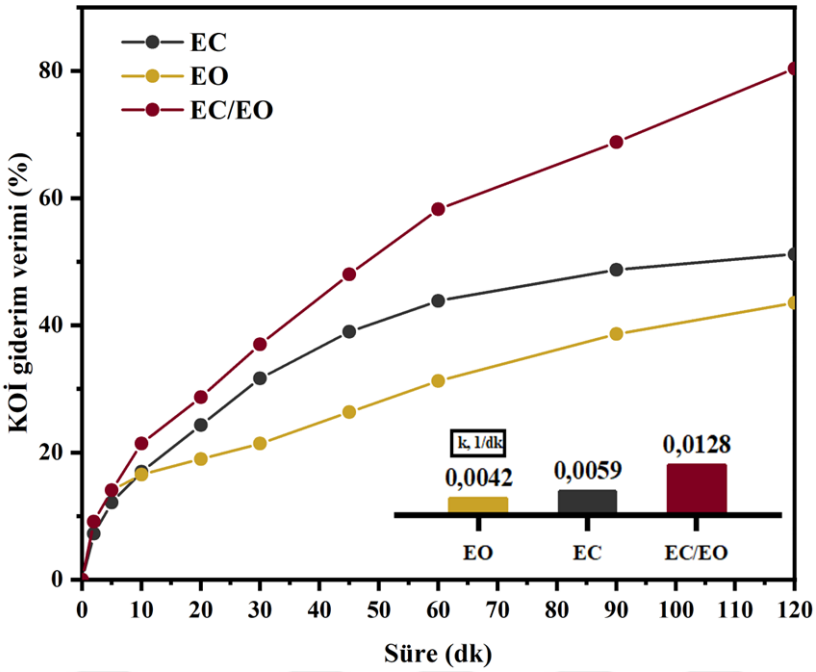
Bu durum, EC ve EO'nun birlikte uygulanmasının sinerjistik bir etki yaratarak kirletici giderim verimini artırdığını göstermektedir. EC/EO prosesi için reaksiyon hız sabiti 0,0097 1/dk olarak hesaplanmıştır. En düşük reaksiyon hızı EO prosesinde iken, EC/EO prosesi ile en yüksek reaksiyon hızına ulaşılmıştır. Bu durum, KOİ giderim hızının kombine proseste en yüksek olduğunu göstermektedir.

Kombine EC/EO prosesi sinerjik etkisinin belirlenmesi için Eşitlik (6.1) kullanılmıştır [173]. Sinerjik etki hesaplanmasında temel amaç eş zamanlı olarak gerçekleştirilen iki elektrokimyasal proses arasındaki sinerjinin belirlenmesidir. Tekil EC, EO prosesleri ve Al elektrotların kullanıldığı kombine EC/EO prosesi reaksiyon hızları sırasıyla 0,0059, 0,0042 ve 0,0128 1/dk olarak ve Eşitlik (6.1)'de yerine konduğunda sinerjik etki faktörü 0,26 olarak bulunmuştur. Tekil EC, EO prosesleri ve Fe elektrotların kullanıldığı kombine EC/EO prosesi reaksiyon hızları ise sırasıyla 0,0047, 0,0042 ve 0,0097 1/dk olarak bulunmuş ve Eşitlik (6.1)'de yerine konduğunda sinerjik etki faktörü 0,09 olarak hesaplanmıştır.

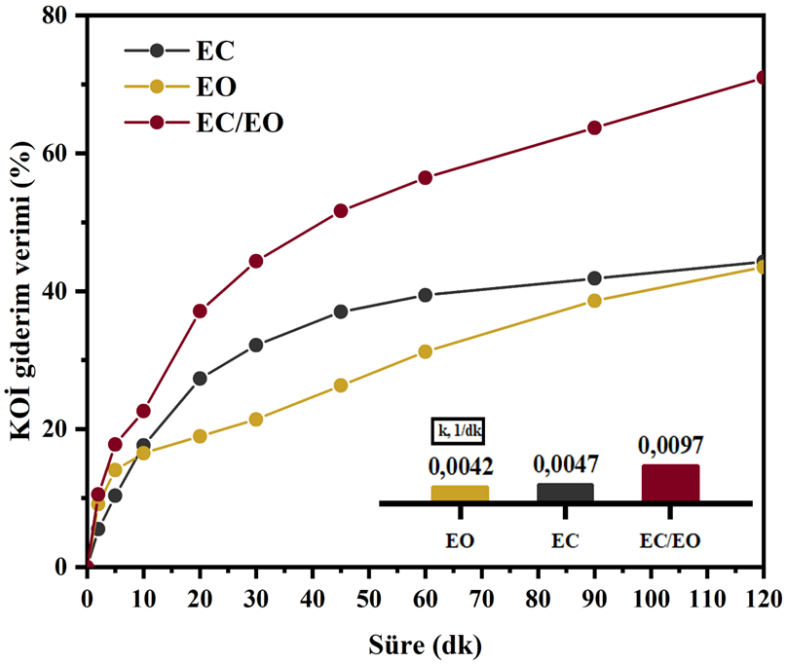
$$S_f = \frac{k(EC - EO) - (kEC + kEO)}{(kEC + kEO)} \tag{6.1}$$

Burada S_f sinerjik etki faktörünü, kEC ve kEO sözde birinci dereceden hız sabitini (1/dk) ifade etmektedir.

Al elektrotlu kombine proses S_f değeri, Fe elektrotlu kombine proses S_f değerinden daha yüksek bulunmuştur. Pozitif S_f eş zamanlı olarak gerçekleştirilen iki prosesin arasında basit bir ilave etkiden çok sinerjiyi işaret etmektedir. Literatürde farklı kombine proseslerin sinerjik etki faktörü değerleri 1,15-3,8 aralığında hesaplanmıştır [174], [175], [176]. Bu çalışmada S_f değerinin bu değerlere kıyasla daha düşük bulunmuş olmasının nedenlerinden biri kombine proseslerde yer alan proseslerin farklılık göstermesi, bir diğeri de prosesin uygulandığı atıksu karakterindeki farklılıktır.



Şekil 6.1 Al elektrotların kullanıldığı EC, EO ve EC/EO/Al prosesler ile KOİ giderim verimleri (EC: Al-Gr, EO: Gr-Gr, EC/EO: Gr-3Al-Gr, pH: 7, 6,5 mA/cm^2, elektrotlar arası mesafe: 1 cm)



Şekil 6.2 Fe elektrotların kullanıldığı EC, EO ve EC/EO/Al prosesler ile KOİ giderim verimleri (EC: Fe-Gr, EO: Gr-Gr, EC/EO: Gr-3Fe-Gr, pH: 7, 6.5 mA/cm^2, elektrotlar arası mesafe: 1 cm)

6.2 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe Prosesleri için Anot Tipi Etkisi

EC/EO prosesinde EO mekanizmasının performansı büyük ölçüde seçilen anot malzemesine bağlıdır. Bu proseste en yaygın kullanılan anot tipleri arasında DSA'lar, metal oksit elektrotlar ve BDD bulunur. DSA'lar, rutenyum ve iridyum oksit bazlı olup klor ve hidroksil radikalleri üreterek etkili olup atıksudaki klorür iyonlarına karşı hassastırlar. Bu durum, kobalt (Co) veya tungsten gibi katkı maddeleri ile aşılmaya çalışılmaktadır. Metal oksit elektrotlar (örneğin Ti/SnO_2, PbO_2) da reaktif oksijen türleri üretir. SnO_2 kararlılık sunarken, PbO_2 yüksek oksidasyon gücüne sahiptir. Ancak SnO_2'nin düşük aktivitesi ve PbO_2'nin toksisitesi nedeniyle metal katkıları ve toksik olmayan alternatifler üzerinde durulmaktadır. BDD elektrotlar ise bor katkılı sentetik elmaslardır ve yüksek oksidasyon gücüne sahip hidroksil radikalleri üreterek organik kirleticileri etkili bir şekilde gidermektedirler. Ancak yüksek maliyetleri nedeniyle farklı alternatifler tercih edilmektedir [177].

Fe ve Al elektrotlarının kullanıldığı EC prosesinde atıksudaki kirleticilerin giderim verimliliği; kirleticinin türü ve koagülant türlerinin bağıl dağılımını etkileyen reaksiyon ortamının pH'ı gibi faktörlere bağlıdır [139], [178]. Benzer şekilde, EO prosesinde, anotların performansı, anotta üretilen oksitleyici türlerin tipine, miktarına ve bağıl dağılımına göre değişmektedir. Örneğin, MMO anotlarda oksitleyici klor türlerinin oluşumu, Gr anotlara kıyasla daha fazladır [29]. Ayrıca, MMO'nun daha yüksek oksijen oluşum potansiyeli, onu doğrudan anodik oksidasyon uygulamalarında grafite kıyasla daha avantajlı kılmaktadır [174].

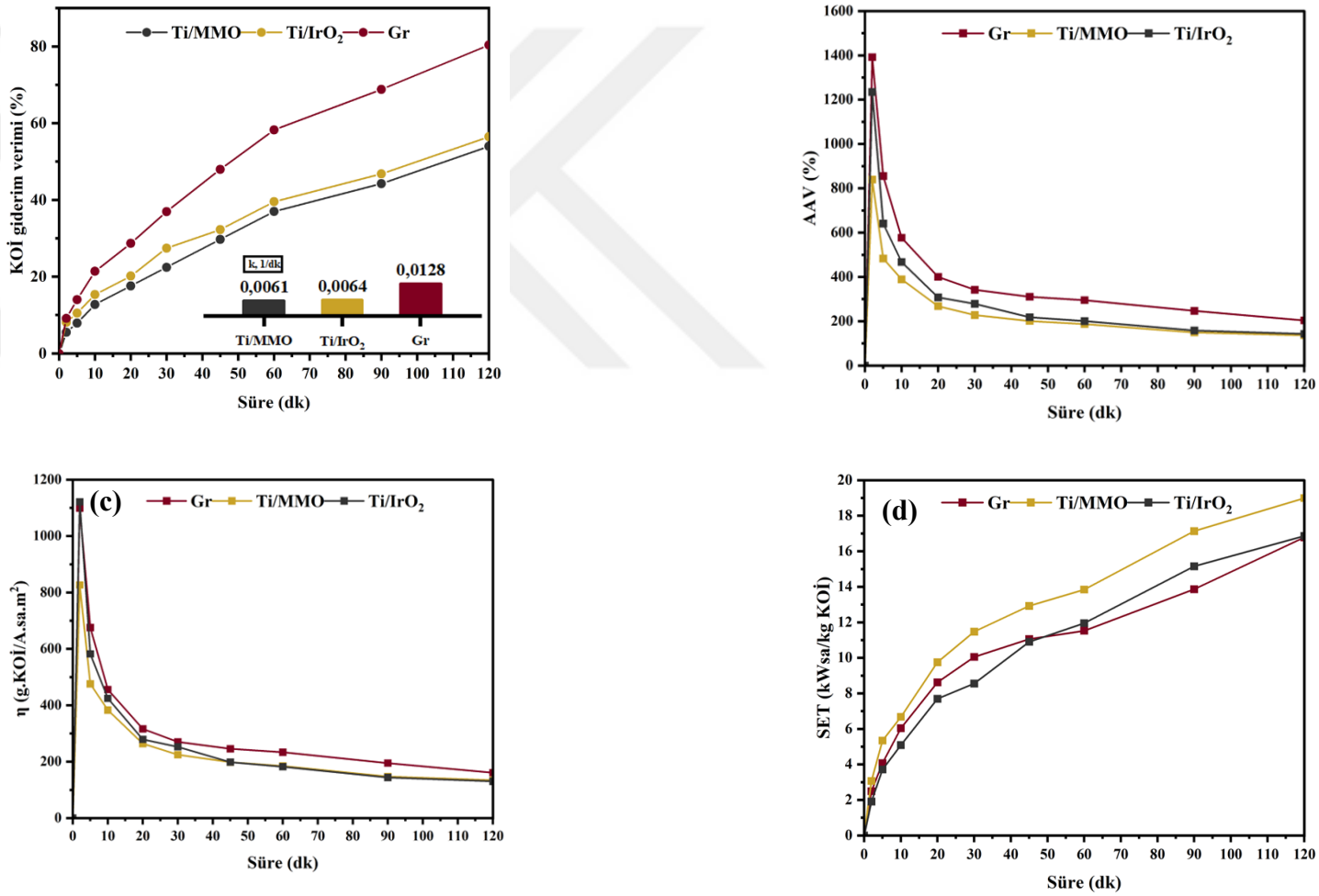
Anot malzemelerinin seçiminde kirletici giderim verimi ve reaksiyon hız sabitlerinin yanı sıra SET, AAV ve ɳ parametreleri dikkate alınmalıdır. Reaksiyon süresi arttıkça anot verimliliğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Anot verimliliğindeki bu kademeli düşüş, anotlar tarafından atıksudaki kalıntı organik ve inorganik maddelerin oksidasyonunun giderek zorlaştığını göstermektedir. Tüm anotlar için akım yoğunluğu arttıkça akım verimliliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum parazitik reaksiyonlarla açıklanabilmektedir [179].

MMO anaotlar organik kirleticilerin giderilmesindeki yüksek enerji verimliliği platin ve karbon gibi anotlara kıyasla üstün bir performans sergilemektedir. Ayrıca, MMO anotlar oksijen oluşumunu da kısıtlamaktadır. Bu elektrotlar, endüstriyel

uygulamalarda düşük maliyetleri, kolay bulunabilirlikleri, basit hazırlanma süreçleri, yüksek verimlilikleri, seçicilikleri, çevresel uyumlulukları, azaltılmış çamur üretimleri ve ölçeklenebilirlikleri sayesinde önemli avantajlar sunmaktadır [180].

Grafit elektrotlar, düşük elektriksel dirençleri, ekonomik olmaları, kimyasal inertlikleri ve yüksek iletkenlikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu elektrotların kirletici giderimindeki etkinliği, doğrudan veya dolaylı oksidasyon mekanizmaları aracılığıyla gerçekleşmektedir. Doğrudan oksidasyon, grafit yüzeyinde meydana gelen elektron transferiyle kirleticilerin doğrudan anot üzerinde oksitlenmesini içermektedir. Dolaylı oksidasyon ise, elektrolitik çözeltide mevcut Cl^- iyonlarının etkisiyle şekillenmektedir ve kirletici giderim sürecinde etkili bir rol oynamaktadır [181].

Al bipolar elektrotların kullanıldığı kombine proseslerde anot tipinin KOİ giderim verimi, AAV, η ve SET üzerinde etkisi Şekil 6.3'te verilmiştir. Anot tipinin etkisinin değerlendirildiği kontrol deneylerinde Gr, Ti/MMO ve Ti/IrO_2 anotların etkisi araştırılmıştır. Bu proseslerde katot olarak Gr kullanılmış anot ve katot arasına 3 adet Al bipolar elektrot yerleştirilmiştir. Bu proseslerde pH 7, akım 6,5 mA/cm^2 ve elektrotlar arası mesafe 1 cm olarak uygulanmıştır. Ti/MMO ve Ti/IrO_2 anotların kullanıldığı EC/EO kombine prosesleri benzer bir performans göstermiş olup 120 dk sonunda sırasıyla %54,0 ve %56,5 KOİ giderim verimine ulaşmışlardır. Gr anot kullanılan EC/EO prosesinde ise KOİ giderim verimi diğer anot tiplerine göre en yüksek artışı göstermiş ve 120 dk sonunda %80,4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon hız sabitleri Ti/MMO, Ti/IrO_2 ve Gr anotlar için sırasıyla 0,0061 1/dk, 0,0064 1/dk ve 0,0128 1/dk olarak hesaplanmıştır. Gr anot için reaksiyon hızı sabiti en yüksek değerde olup bu durum Gr anotun daha hızlı bir KOİ giderimi sağladığını desteklemektedir.



Şekil 6.3 EC/EO/Al prosesi üzerine anot tipi etkisi ((a) KOİ giderim verimi (%), (b) AAV (%), (c) η (g.KOİ/A.sa.m^2) ve (d) SET (kWsa/kgKOİ) - (Ti/MMO: Ti/MMO-3Al-Gr, Ti/IrO_2: Ti/IrO_2-3Al-Gr, Gr: Gr-3Al-Gr, pH: 7, 6,5 mA/cm^2, elektrotlar arası mesafe: 1 cm))

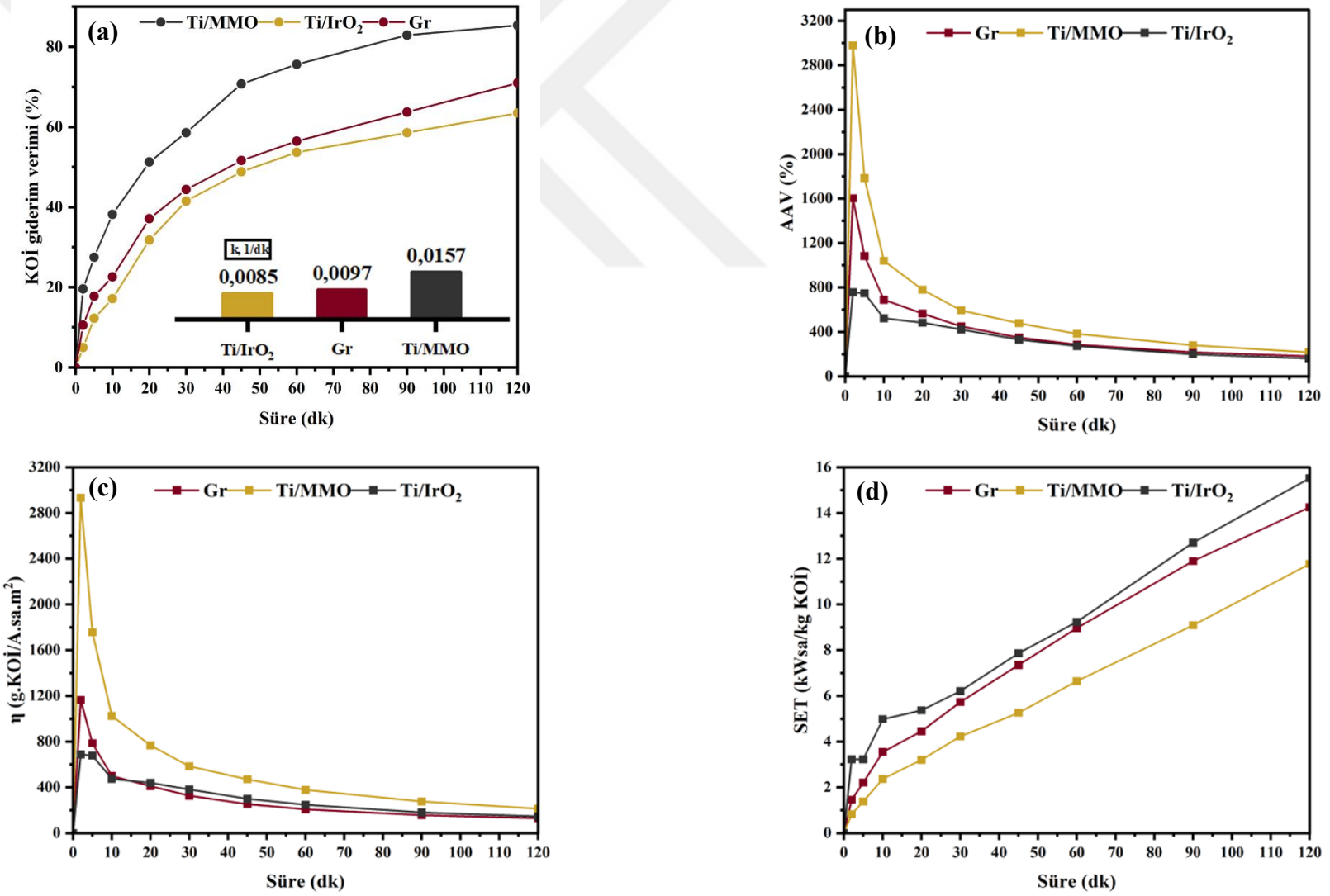
Al bipolar elektrotların kullanıldığı kombine proseslerde anot tipine göre AAV değişimi Şekil 6.3'te gösterilmektedir. Tüm anot tipleri için AAV değeri başlangıçta oldukça yüksek olup, zamanla hızla düşüş göstermiştir. Gr anot, başlangıçta en yüksek AAV değerine sahipken (%1392), zamanla diğer anotlara kıyasla daha yavaş bir düşüş eğilimi sergileyerek daha yüksek değerlerde kalmıştır. 120 dk sonunda Gr anot kullanılan prosesin AAV değeri %204'tür. Ti/MMO ve Ti/IrO_2 anotlar AAV değerinde benzer düşüş eğilimleri göstermiş ve 120 dk sonunda sırasıyla %137 ve %143 seviyelerine gerilemiştir. Al bipolar elektrotların kullanıldığı kombine proseslerde anot tipine göre anot verimliliğindeki değişim Şekil 6.3'te verilmiştir. AAV değerine benzer şekilde, tüm anot tipleri için anot verimliliği başlangıçta yüksek değerlerde olup, zamanla önemli bir düşüş görülmüştür. Gr anot, başlangıçta en yüksek anot verimliliğine sahipken (1099 g.KOİ/A.sa.m^2), reaksiyon süresince diğer anotlara göre daha yüksek verimlilik değerlerini korumuş ve 120 dk sonunda 161 g.KOİ/A.sa.m^2 olmuştur. Ti/MMO ve Ti/IrO_2 anotları, anot verimliliğinde benzer düşüş trendleri göstermiş ve 120 dk sonunda sırasıyla 135 g.KOİ/A.sa.m^2 ve 130 g.KOİ/A.sa.m^2 seviyelerine inmiştir. Al bipolar elektrotların kullanıldığı kombine proseslerde anot tipine göre SET değerleri Şekil 6.3'te verilmiştir. SET değerleri tüm anot tipleri için zamana bağlı artış göstermiştir. Ti/MMO ve Ti/IrO_2 anotları, SET değerlerinde benzer bir artış eğilimi sergilerken, Ti/MMO anotunun SET değeri 120 dk sonunda en yüksek seviyeye ulaşmıştır (19,0 kWsa/kgKOİ). KOİ gideriminde en etkili olan Gr anot, SET değerinde diğer anotlara kıyasla daha yavaş bir artış göstererek 120 dk sonunda 16,8 kWsa/kgKOİ değerinde kalmıştır. Bu durum, Gr anotun enerji verimliliği açısından da avantajlı olduğunu göstermektedir. Al bipolar elektrot kullanılan EC/EO prosesinde Gr anotun uygulanan proses koşullarında KOİ giderimi, anlık akım verimi ve anot verimliliği açısından Ti/MMO ve Ti/IrO_2 anotlarına göre daha üstün bir performans sergilediğini görülmektedir. SET açısından ise, Gr anot daha düşük bir enerji tüketimi ile daha yüksek KOİ giderimi sağlamıştır. Bu nedenle Al bipolar elektrot kullanılan EC/EO prosesinde optimum anot tipi Gr olarak belirlenmiştir.

Anot malzemeler EC prosesinde hidratlaştırılmış ve polimerik metal türlerinin özelliklerine karar vererek partiküllerin destabilizasyonunu regüle ederken, EO prosesinde oksidatif türlerin çeşidine ve miktarına karar vererek anot ile

kirleticilerin etkileşimlerini regüle etmektedir. EC prosesinde anot performansı kirleticinin türüne ve ortamda bulunan koagülant türünün dağılımı üzerinde etkili olan ortam pH değerine bağlıdır [139], [178]. EO prosesinde ise anot performansı anotta üretilen oksidatif türlerin relatif dağılımı, tipi ve miktarına bağlıdır [174]. EC ve EO proseslerinde kullanılan anot türleri farklı özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Bu noktada atıksuda bulunan kirletici türleri büyük önem taşımaktadır. Kombine proseslerde de atıksu karakterizasyonuna bağlı olarak farklı elektrot konfigürasyonları farklı performanslar sergilemektedir. Bu çalışmada anot malzeme olarak EC prosesinde Al ve Fe elektrotlar, EO prosesinde ise Ti/MMO, Ti/IrO_2 ve grafit elektrotlar kullanılmıştır. Bu çalışmada Al bipolar elektrotlu kombine proseste en uygun anot malzeme olarak KOİ giderimi, AAV, η ve SET değerleri değerlendirilerek grafit elektrot, Fe bipolar elektrotlu kombine proseste anot malzeme olarak ise Ti/MMO seçilmiştir. En uygun ve efektif anot malzemeyi seçerken reaksiyon hızı ve kirletici giderim verimlerinin yüksek, η değerinin yüksek, AAV değerinin yüksek ve SET değerinin düşük olması istenmektedir.

Şekil 6.4, Fe bipolar elektrotların kullanıldığı kombine proseslerde anot tipinin KOİ giderim verimi, AAV, η ve SET üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu kontrol deneylerinde Gr, Ti/MMO ve Ti/IrO_2 anotların etkisi araştırılmıştır. Bu proseslerde katot olarak Gr kullanılmış ve anot ile katot arasına 3 adet Fe bipolar elektrot yerleştirilmiştir. Proses koşulları pH 7, akım 6,5 mA/cm^2 ve elektrotlar arası mesafe 1 cm olarak belirlenmiştir. Gr ve Ti/IrO_2 anotların kullanıldığı Fe bipolar elektrotlu EC/EO kombine prosesleri benzer bir performans göstermiş olup 120 dk sonunda sırasıyla %71,0 ve %63,5 KOİ giderim verimine ulaşmışlardır. Ti/MMO anot kullanılan Fe bipolar elektrotlu EC/EO prosesinde ise KOİ giderim verimi, diğer anot tiplerine göre en yüksek artışı göstererek 120 dk sonunda %85,4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon hız sabitleri Ti/IrO_2, Gr ve Ti/MMO anotlar için sırasıyla 0,0085 1/dk, 0,0097 1/dk ve 0,0157 1/dk olarak hesaplanmıştır. Ti/MMO anot için reaksiyon hız sabiti en yüksek değeri göstererek daha hızlı bir KOİ giderimi sağladığını desteklemektedir. AAV değişimi, tüm anot tipleri için başlangıçta oldukça yüksek olup, zamanla hızla düşüş göstermiştir (Şekil 6.4). Ti/MMO anot, başlangıçta en yüksek AAV değerine sahipken (%2979), zamanla diğer anotlara kıyasla daha yavaş bir düşüş eğilimi sergileyerek daha yüksek değerlerde kalmıştır. 120 dk sonunda Ti/MMO anot için AAV %216 olarak

hesaplanmıştır. Gr ve Ti/IrO_2 anotlar AAV değerine benzer düşüş eğilimleri göstermiş ve 120 dk sonunda sırasıyla %180 ve %161'e gerilemiştir. Anot verimliliğindeki değişim de AAV değerine benzer şekilde, tüm anot tipleri için başlangıçta yüksek değerlerde olup, zamanla önemli bir düşüş görülmüştür (Şekil 6.4). Ti/MMO anot, başlangıçta en yüksek anot verimliliğine sahipken (2933 g.KOİ/A.sa.m^2), reaksiyon süresince diğer anotlara göre daha yüksek verimlilik değerlerini korumuş ve 120 dk sonunda 213 g.KOİ/A.sa.m^2 değerine ulaşmıştır. Gr ve Ti/IrO_2 anotları, anot verimliliğinde benzer düşüş trendleri göstermiş ve 120 dk sonunda sırasıyla 131 g.KOİ/A.sa.m^2 ve 146 g.KOİ/A.sa.m^2 seviyelerine inmiştir. Şekil 6.4'te görülmektedir ki SET değerleri tüm anot tipleri için zamana bağlı artış göstermiştir. Gr ve Ti/IrO_2 anotları, SET değerlerinde benzer bir artış eğilimi sergilerken, Ti/MMO anotun SET değeri 120 dk sonunda en düşük seviyede kalmıştır. KOİ gideriminde en etkili olan Ti/MMO anot, SET değerinde diğer anotlara kıyasla daha yavaş bir artış göstererek 120 dk sonunda 11,8 kWsa/kgKOİ değerinde kalmıştır. Bu durum, Ti/MMO anotun enerji verimliliği açısından da avantajlı olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, Fe bipolar elektrot kullanılan EC/EO prosesinde Ti/MMO anotun, uygulanan proses koşullarında KOİ giderimi, anlık akım verimi ve anot verimliliği açısından Gr ve Ti/IrO_2 anotlarına göre daha üstün bir performans sergilediği görülmektedir. SET açısından ise, Ti/MMO anot daha düşük bir enerji tüketimi ile daha yüksek KOİ giderimi sağlamıştır. Bu nedenle Fe bipolar elektrot kullanılan EC/EO prosesinde optimum anot tipi Ti/MMO olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.4 EC/EO/Fe prosesi üzerine anot tipi etkisi ((a) KOİ giderim verimi (%), (b) AAV (%), (c) η (g.KOİ/A.sa.m^2) ve (d) SET (kWsa/kgKOİ) - (Ti/MMO: Ti/MMO-3Fe-Gr, Ti/IrO_2: Ti/IrO_2-3Fe-Gr, Gr: Gr-3Fe-Gr, pH: 7, 6,5 mA/cm^2, elektrotlar arası mesafe: 1 cm))

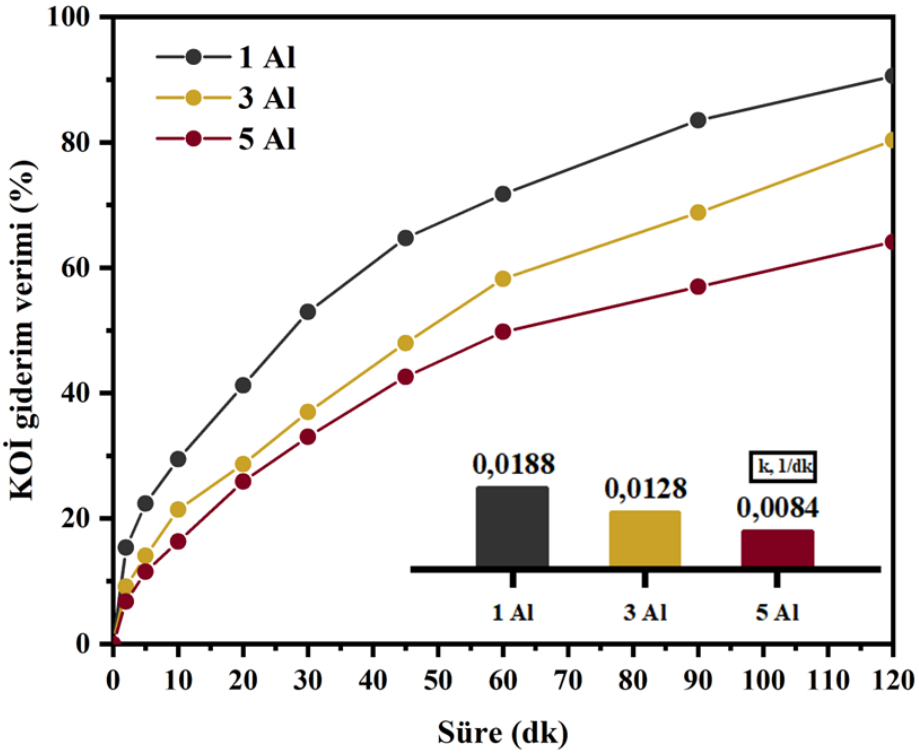
6.3 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe Prosesleri için Bipolar Elektrot Etkisi

Bipolar elektrotların kullanıldığı kombine EC/EO prosesinde elektrot konfigürasyonu ve bipolar elektrot sayısı proses verimliliği ve ekonomikliği üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Bipolar elektrotlar, dışarıdan doğrudan bir akım bağlantısı olmadan, EO elektrotlarına uygulanan voltaj farkı ile bir tarafı anodik, diğer tarafı katodik olacak şekilde polarize olurlar. Böylece, toplam reaksiyon alanı artar ve uygulanan voltaj değeri değişmeden daha yüksek akım verimi elde edilmesini sağlanır. Bu da kirleticilerin giderim verimini arttırır. Ayrıca, bipolar elektrotlar, elektrot yüzeyinde daha homojen bir akım dağılımı sağlayarak lokal pasivasyonu önler, elektrot ömrünü uzatır ve enerji verimliliğini artırır. Öte yandan, bipolar elektrot sayısının gerekenden fazla olması, sistemi daha karmaşık hale getirerek ilk kurulum maliyetini yükseltebilir. Bu nedenle, optimum bipolar elektrot sayısı, enerji tüketimi ile kirletici giderim verimi arasında en iyi dengeyi sağlayacak şekilde belirlenmelidir [182].

Bipolar elektrotların sayısı, EC/EO prosesinde toplam yüzey alanını artırarak kirletici giderimini önemli ölçüde iyileştirir. Bu durum, EC'de daha fazla pıhtılaştırıcı yumak oluşumuna, EO'da ise güçlü oksitleyici türlerin üretimini kolaylaştırarak daha yüksek kirletici giderim oranlarına olanak sağlar. Ayrıca, bipolar elektrotlar, akım dağılımını daha homojen hale getirip kütle transferini hızlandırarak kirleticilerin elektrot yüzeyine ulaşmasını kolaylaştırır. Ancak, enerji tüketimi açısından optimum bir elektrot sayısı belirlenmelidir. Çünkü, belirli bir sayının üzerinde eklenen elektrotlar, giderimde önemli bir iyileşme sağlamadan hücre direncini artırarak enerji tüketimini yükseltebilir. Elektrot sayısı aynı zamanda hücre voltajı ve akım yoğunluğunu da etkilediğinden, reaktör tasarımı ve konfigürasyonunda bipolar elektrotların doğru düzenlenmesi, hem maliyet etkinliği hem de operasyonel verimlilik için kritik öneme sahiptir [183].

Bipolar Al elektrotların sayısının EC/EO prosesi üzerindeki etkisi Şekil 6.5'te gösterilmiştir. Tüm proseslerde pH 7, akım 6,5 mA/cm^2 ve elektrotlar arası mesafe 1 cm olarak uygulanmıştır. Bu proseslerde 2 adet Gr elektrot arasına farklı sayılarda Al elektrotlar yerleştirilerek bipolar elektrot sayısının etkisi araştırılmıştır. 1 Al bipolar elektrot kullanılan proseste, KOİ giderim verimi zamanla artmış ve 120 dk sonunda %90,6 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Bu proses, diğer elektrot

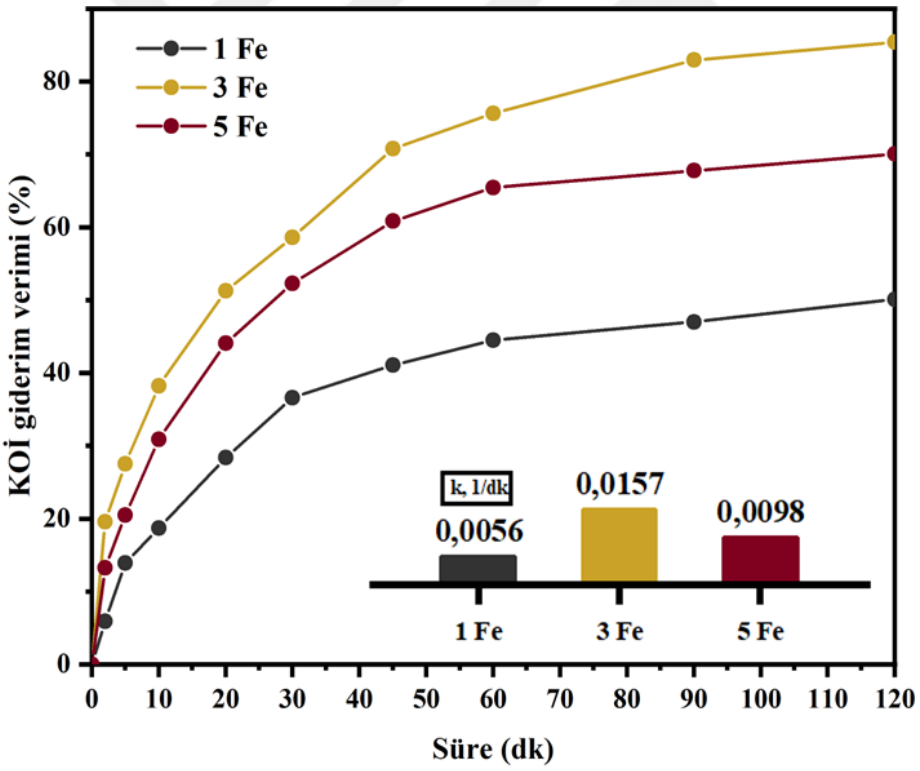
sayılarına göre daha yüksek KOİ giderim verimi ve hızı sağlamıştır. 3 Al bipolar elektrot kullanılan proseste, KOİ giderim verimi 120 dk sonunda %80,4'e ulaşmıştır. Bu prosesin KOİ giderim verimi, 1 Al elektrot içeren prosesten daha düşük, ancak 5 Al elektrot içeren prosesten daha yüksek olmuştur. 5 Al bipolar elektrot kullanılan proseste, KOİ giderim verimi diğer iki prosese göre daha düşük seyretmiş ve 120 dk sonunda %64,1'e ulaşmıştır. 1 Al, 3 Al ve 5 Al bipolar elektrot içeren prosesler için reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0,0188 1/dk, 0,0128 1/dk ve 0,0084 1/dk olarak hesaplanmıştır. En yüksek reaksiyon hızına 1 Al bipolar elektrot içeren proseste ulaşılırken, en düşük reaksiyon hızı 5 Al bipolar elektrot içeren proseste gözlenmiştir. Bu durum, KOİ giderim hızının bipolar elektrot sayısı azaldıkça arttığını göstermiştir. Al bipolar elektrotlu EC/EO prosesinde optimum bipolar elektrot sayısı 1 olarak seçilmiştir.



Şekil 6.5 EC/EO/Al prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine bipolar elektrot sayısının etkisi (1Al: Gr-1Al-Gr, 3Al: Gr-3Al-Gr, 5Al: Gr-5Al-Gr, pH: 7, 6,5 mA/cm^2, elektrotlar arası mesafe: 1 cm)

Şekil 6.6, bipolar Fe elektrotların kullanıldığı EC/EO kombine prosesinde bipolar elektrot sayısının KOİ giderim verimi ve reaksiyon hız sabitleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Tüm proseslerde pH 7, akım 6,5 mA/cm^2 ve elektrotlar arası mesafe 1 cm olarak uygulanmıştır. Bu proseslerde Ti/MMO ve Gr elektrotlar

arasına farklı sayılarda Fe elektrotlar yerleştirilerek bipolar elektrot sayısının etkisi araştırılmıştır. 1 adet Fe bipolar elektrot kullanılan proseste KOİ giderim verimi diğer iki prosese göre daha düşük seyretmiş ve 120 dk sonunda %50,1 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır. Bu prosesin reaksiyon hız sabiti 0,0056 1/dk olarak hesaplanmıştır. 3 Fe bipolar elektrot kullanılan proseste, KOİ giderim verimi 120 dk sonunda %85,4'e ulaşmıştır. Bu proses, diğer elektrot sayılarına göre daha yüksek KOİ giderim verimi ve hızı sağlamıştır. Reaksiyon hız sabiti 0,0157 1/dk olarak belirlenmiştir. 5 Fe bipolar elektrot kullanılan proseste KOİ giderim verimi 120 dk sonunda %70,1'e ulaşmıştır. Bu prosesin reaksiyon hız sabiti 0,0098 1/dk olarak hesaplanmıştır. En yüksek reaksiyon hızına 3 Fe bipolar elektrot içeren proseste ulaşılırken, en düşük reaksiyon hızı 1 Fe bipolar elektrot içeren proseste gözlenmiştir. Bu durum, KOİ giderim hızının bipolar elektrot sayısına göre değişiklik gösterdiğini ve bu çalışmada 3 Fe bipolar elektrotun optimum olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.6 EC/EO/Fe prosesi ile KOİ giderim verimi üzerine bipolar elektrot sayısının etkisi (1Fe: Ti/MMO-1Fe-Gr, 3Fe: Ti/MMO-3Fe-Gr, 5Fe: Ti/MMO-5Fe-Gr, pH: 7, 6,5 mA/cm^2, elektrotlar arası mesafe: 1 cm)

6.4 Kombine Prosesler için Matematiksel Model Geliştirilmesi

EC/EO kombine elektrokimyasal prosesler Al ve Fe gibi bipolar elektrotların kullanıldığı iki ayrı kombine sistem için işletme parametrelerini optimize etmek önemlidir. Klasik optimizasyon yönteminde, değişkenler mutlaka bağımsız olmadığından tüm prosesi temsil etmeyebilir; dahil olan değişkenler arasında bir etkileşim olabilir. Bu nedenle, proses koşulları arasındaki etkileşimi de belirlemek amacıyla CYY uygulanmıştır. Optimizasyon çalışmaları, üç faktör ve üç seviyeli BBT kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BBT, her bir M= f(x) cevabının A, B ve C bağımsız değişkenlerinin fonksiyonu olarak tahmin edildiği ve eşitliklerde verilen bir sabit, üç birinci dereceden etki (A, B, C), üç kuadratik etki (A^2, B^2, C^2) ve üç interaktif (AB, AC, BC) etkinin toplanarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Deneysel verilerin, proses değişkenlerinin bir fonksiyonu olan KOİ ve RN giderim verimlerini (%) temsil eden polinom modele uygunluğu Design Expert 11.0.1.0 yazılım programı kullanılarak analiz edilmiş ve model denklemleri Eşitlik (6.2)-(6.5)'de verilmiştir [106], [184]. Pozitif model terimleri değişkenin sistem cevapları üzerinde pozitif etkiye, negatif model terimleri ise değişkenin sistem cevapları üzerinde negatif etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Terimlerin önündeki pozitif işaret sinerjik etkiyi temsil ederken, negatif işaret antagonistik etkiyi temsil eder. Pozitif korelasyon katsayısı, bir değişken değerindeki artışın ardından başka bir değişken değerinde artış olduğunda belirlenebilir. Ancak, bir değişken değerindeki artışın ardından başka bir değişken değerinde azalma olursa veya tam tersi olursa, bu negatif bir korelasyon katsayısını temsil eder [172].

EC/EO/Al KOİ giderim verimi (%)

$$= +66.20 - 8.56A + 10.21B + 19.10C + 0.1750AB - 1.05AC + 1.25BC - 6.44A^2 - 0.8875B^2 - 8.01C^2 \quad (6.2)$$

EC/EO/Al RN giderim verimi (%)

$$= +71.33 - 8.20A + 9.19B + 15.31C + 1.35AB + 2.65AC + 2.83BC - 2.20A^2 - 0.5292B^2 - 4.13C^2 \quad (6.3)$$

EC/EO/Fe KOİ giderim verimi (%)

$$= +73.03 - 8.35A + 11.70B + 14.33C - 1AB + 3.20AC + 0.2BC - 11.14A^2 - 6.44B^2 - 9.54C^2 \quad (6.4)$$

EC/EO/Fe RN giderim verimi (%)

$$= +79.23 - 5.80A + 12.81B + 14.11C + 2.83AB + 2.22AC + 5.45BC - 7.14A^2 - 6.07B^2 - 11.17C^2 \quad (6.5)$$

EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri sonrası elde edilen deneysel veriler ve model tarafından tahmin edilen sonuçlar Tablo 6.1'de sunulmuştur. EC/EO/Al prosesi ile KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %25,5 - %89,5 ve %37,8 - %93,2; EC/EO/Fe prosesi ile KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %27,6 - %83,2 ve %38,4 - %95,5 aralığında değişmiştir. Sonuçlara bakılarak her iki kombine sistem uygulaması ile organik ve inorganik kirleticilerin yüksek oranda gideriminin sağlandığı söylenebilmektedir.

Tablo 6.1 BBT ile elde edilen KOİ ve RN giderim verimlerinin gerçek ve tahmini değerleri

				EC/EO/Al				**EC/EO/Fe**			
Set	pH	AY, mA/cm^2	RS, dk	KOİ giderim verimi, % (Gerçek)	KOİ giderim verimi, % (Tahmini)	RN giderim verimi, % (Gerçek)	RN giderim verimi, % (Tahmini)	KOİ giderim verimi, % (Gerçek)	KOİ giderim verimi, % (Tahmini)	RN giderim verimi, % (Gerçek)	RN giderim verimi, % (Tahmini)
1	5	2.5	60	57.2	57.4	68.2	69	50.4	51.1	63.3	61.8
2	9	2.5	60	41.2	39.9	50.1	49.9	35.2	36.4	46.1	44.6
3	5	8.5	60	76.2	77.5	84.4	84.6	77.7	76.5	80.3	81.8
4	9	8.5	60	60.9	60.7	71.7	70.9	58.5	57.8	74.4	75.9
5	5	5.5	20	42	40.2	60.5	60.5	50.2	49.6	54.5	54.8
6	9	5.5	20	25.5	25.1	37.8	38.8	27.6	26.5	38.4	38.8
7	5	5.5	100	80.1	80.5	86.9	85.9	70.7	71.8	79	78.6
8	9	5.5	100	59.4	61.2	74.8	74.8	60.9	61.5	71.8	71.5
9	7	2.5	20	27.6	29.2	45.8	45	31.3	31.2	39.4	40.5
10	7	8.5	20	46.6	47.2	58.0	57.7	52.4	54.2	57.1	55.3
11	7	2.5	100	65.5	65	69.7	70	61.3	59.5	56	57.9
12	7	8.5	100	89.5	87.9	93.2	94	83.2	83.3	95.5	94.4
13	7	5.5	60	64.7	66.2	72.4	71.3	71.7	73	80.4	79.2
14	7	5.5	60	66.6	66.2	69.0	71.3	72.1	73	77.8	79.2
15	7	5.5	60	67.3	66.2	72.6	71.3	75.3	73	79.5	79.2

6.5 Model Uyumluluğu Testleri

Geliştirilen modellerin istatistiksel olarak anlamlılığını değerlendirmek için bir dizi model uyumluluk testleri yapılması gerekmektedir. Bu kapsamda gerçekleştirilen ANOVA ile geliştirilen modele ait bazı istatiksel veriler ve katsayılar elde edilmiştir. EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimleri için geliştirilen modellere ait ANOVA sonuçları Tablo 6.2'de verilmiştir. ANOVA sonuçları, model ile ilgili varyasyon ve deneysel hata ile ilgili varyasyon olmak üzere toplam varyasyonu iki alt bileşene ayırır. Bu iki varyasyonun karşılaştırılması ile modelin anlamlı olup olmadığı belirlenir [185], [186]. Fisher test (F), model ortalama kareler değerinin, artık ortalama kareler değerine bölümü ile elde edilmektedir [187]. Fisher test ile regresyon katsayıların anlamlılığı test edilmiştir. Yüksek F değerleri cevaptaki varyasyonun çoğunun regresyon modelleri ile açıklanabildiği ve $p<0,05$ değerleri %95 güvenilirlik seviyesinde modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu; $p<0.0001$ değerleri %99,99 güvenilirlik seviyesinde regresyon katsayılarının ve modellerin istatistiksel olarak çok anlamlı olduğunu ifade etmektedir. Buna ilave olarak 0,05 değerinin altında uygunluk eksikliği değerleri modelin deneysel çalışmaya uygunluğunu doğrulamaktadır.

Model F değerleri, EC/EO/Al prosesi ile KOİ ve RN giderim verimleri için sırasıyla 131,17 ve 137,62 olarak; EC/EO/Fe prosesi ile KOİ ve RN giderim verimleri için sırasıyla 107,10 ve 100,85 Olarak belirlenmiş olup F değerleri yeterince büyüktür şeklinde yorumlanabilir. Aynı zamanda p değerleri, EC/EO/Al prosesi ile KOİ ve RN giderim verimleri için sırasıyla < 0,0001 ve < 0,0001 olarak; EC/EO/Fe prosesi ile KOİ ve RN giderim verimleri için sırasıyla < 0,0001 ve < 0,0001 her iki prosesin iki cevabı için de 0,05 değerinden düşük olarak tespit edilmiştir. Büyük F değerleri ve düşük p değerleri modellerin anlamlılığının göstergesidir (Tablo 6.2).

Model uyumluluğu pek çok istatiksel parametre üzerinden yapılmaktadır. Bu parametrelerden ilki determinasyon katsayısı (R^2)'dır. Tahmin yeteneği yüksek bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması beklenmektedir [188]. Bir diğer uyumluluk parametresi ayarlanmış R^2 değeridir. Modeldeki terim sayısı arttıkça istatiksel olarak anlamlılığa bakılmaksızın R^2 değeri yükselmektedir. Bu durumda, deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri değerlendirilir [189]. Bu iki determinasyon katsayısı arasındaki büyük farklılık modelin anlamlı olmayan

terimleri içerdiğinin bir göstergesidir. Fark, model tarafından tahmin edilen ve deneysel veriler arasındaki farklılık olup, model uyumluluğunun kontrolünde önemli bir etkiye sahiptir. Bağımlı değişken (cevap) üzerinde anlamlı etkisi olan bağımsız değişken sayısı arttıkça, ayarlanmış R^2 değeri artmakta; anlamlı etkisi olmayan bağımsız değişken ilave edildikçe ayarlanmış R^2 değeri düşmektedir. Bu nedenle, anlamlı olmayan bağımsız değişken sayısı arttıkça R^2 değeri ile ayarlanmış R^2 değeri arasındaki fark artmaktadır [190]. Tablo 6.2'den görülmektedir ki tüm cevaplar için elde edilen R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasındaki fark düşüktür. Determinasyon katsayılarının bir diğer göstergesi ise tahmini R^2 değeridir; bu değerin ayarlanmış R^2 ile arasındaki farkın 0,20'yi geçmemesi beklenir. Geliştirilen modeller için elde edilen korelasyon katsayıları Tablo 6.2'de sunulmuştur. Tablo 6.2 incelendiğinde, tüm R^2 değerleri hem de ayarlanmış R^2 değerlerinin 0,90'ın üzerinde olduğu görülmektedir. Ayrıca, her iki prosesin tüm yanıtları için tahmini R^2 ile ayarlanmış R^2 arasındaki farkın 0,20'den küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, seçilen modellerin proses parametreleri ile yanıt değişkenleri arasındaki ilişkiyi tanımlamada yüksek bir uygunluk sergilediğini doğrulamaktadır [191]. Tüm modeller için elde edilen yüksek R^2 değerleri (R^2>0,80) regresyon modelinin deneysel değerlere uyduğunun ve bağımsız değişkenler ile cevaplar arasındaki ilişkiyi mükemmel bir şekilde açıkladığının göstergesidir.

Varyans katsayısı model uygunluğunun kontrolünde değerlendirilen bir diğer parametredir. Varyans katsayısı değeri, model tahmini standart hata değerinin, gerçek değerin ortalama değerine bölünmesi ile hesaplanmaktadır ve modelin tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Modelin tekrarlanabilir olması için Varyans katsayısı değerinin %10'un üzerinde olması istenmez [188], [192]. Yeterli hassasiyet sinyal-ses oranı indeksi olarak tanımlanmaktadır. Yeterli hassasiyet, tasarım noktalarında tahmin edilen değer aralıkları ile ortalama tahmini hatayı karşılaştırmaktadır. Yeterli hassasiyet değeri 4'ten büyük olduğunda, yeterli hassasiyet değerleri cevaplar için yeterli sinyali göstermekle birlikte kuadratik modelin tasarım alanının yönünü belirlemek için kullanılabileceği şeklinde yorumlanmaktadır [193], [194]. Tüm modeller için elde edilen Varyans katsayısı değerleri 10'dan küçük, yeterli hassasiyet değerleri ise 4'ten büyüktür. Tüm proseslerin basit teknikler ile kontrol edilebilir olması sebebiyle, bu sonuçların varyans katsayısı değerleri için rasyoneldir denilebilir.

Model uyumluluğu kontrolünde bir diğer parametre ise model uygunsuzluğu testidir. Model uygunsuzluğu testi, deneysel çalışma sınırları içinde veri noktalarını temsil etmektedir ve model hatasını ölçmek için kullanılmaktadır. Test, model hatasını ölçmek için tekrarlanan deneysel tasarım noktalarını (genellikle merkez noktalar) kullanarak artık hata/saf hata oranını baz almaktadır. Bu nedenle, model uygunsuzluğu test değerinin anlamsız olması istenmektedir. Model uygunsuzluğunun anlamsız olması, proses cevaplarının seçilen değişken aralıklarında giderim verimlerini tahmin etmek için uygun olduğunun göstergesidir (- ve + değer aralıkları) [195]. Model uygunsuzluğunun anlamlı olması ise modellerde açıklanamayan sistematik varyasyonların olabileceğine işaret etmektedir.

Tablo 6.2 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri model cevaplarının istatiksel sonuçları

	EC/EO/Al		**EC/EO/Fe**	
	KOİ giderim verimi, %	RN giderim verimi, %	KOİ giderim verimi, %	RN giderim verimi, %
Kareler Toplamı	4713.14	3232.48	4170.16	4037.81
Kareler Ortalaması	523.68	359.16	463.35	448.65
F-değeri	131.17	137.62	107.10	100.85
P-değeri	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
R^2	0.9958	0.9960	0.9948	0.9945
Ayarlanmış R^2	0.9882	0.9887	0.9856	0.9847
Tahmini R^2	0.9430	0.9704	0.9430	0.9241
Yeterli hassasiyet	38.4471	41.8199	33.4452	32.2775
Varyans Katsayısı, %	3.44	2.39	3.55	3.18

EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimleri için lineer, kuadratik ve interaktif parametrelerin ANOVA sonuçları Tablo 6.3 ve 6.4'te verilmiştir. ANOVA'da lineer, kuadratik ve interaktif parametrelerin etkisi değerlendirilirken de ilgili parametrenin p değerleri göz önüne alınmaktadır. Lineer, kuadratik ve interaktif parametrelerin p değerleri 0.05 değerinden düşükse ilgili parametre proses üzerinde anlamlı etkiye sahiptir yorumu yapılmaktadır. EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderimi için lineer parametrelerin çok anlamlı ya da anlamlı olduğu Tablo 6.3 ve 6.4'ten görülmektedir.

Tablo 6.3 EC/EO/Al prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları

KOİ	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**P**	**Yorum**
A-pH	586.53	1	586.53	146.91	< 0.0001	ÇA
B- AY, mA/cm^2	834.36	1	834.36	208.98	< 0.0001	ÇA
C-RS, dk	2918.48	1	2918.48	730.99	< 0.0001	ÇA
AB	0.1225	1	0.1225	0.0307	0.8678	AS
AC	4.41	1	4.41	1.10	0.3414	AS
BC	6.25	1	6.25	1.57	0.2662	AS
A^2	153.01	1	153.01	38.33	0.0016	A
B^2	2.91	1	2.91	0.7284	0.4324	AS
C^2	237.05	1	237.05	59.37	0.0006	A
Artık	19.96	5	3.99			
Model Uygunsuzluğu	16.34	3	5.45	3.01	0.2593	AS
Saf hata	3.62	2	1.81			

Tablo 6.3 EC/EO/Al prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

Toplam Korelasyon	4733.10	14				
RN	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**P**	**Yorum**
A-pH	537.92	1	537.92	206.11	< 0.0001	ÇA
B- AY, mA/cm2	675.28	1	675.28	258.74	< 0.0001	ÇA
C-RS, dk	1875.78	1	1875.78	718.74	< 0.0001	ÇA
AB	7.29	1	7.29	2.79	0.1555	AS
AC	28.09	1	28.09	10.76	0.0219	A
BC	31.92	1	31.92	12.23	0.0173	A
A^2	17.94	1	17.94	6.87	0.0470	A
B^2	1.03	1	1.03	0.3962	0.5567	AS
C^2	62.95	1	62.95	24.12	0.0044	A
Artık	13.05	5	2.61			
Model Uygunsuzluğu	4.86	3	1.62	0.3960	0.7725	AS
Saf hata	8.19	2	4.09			
Toplam Korelasyon	3245.53	14				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

Tablo 6.4 EC/EO/Fe prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları

KOİ	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**P**	**Yorum**
A-pH	557.78	1	557.78	128.93	< 0.0001	ÇA
B- AY, mA/cm2	1095.12	1	1095.12	253.13	< 0.0001	ÇA
C-RS, dk	1641.65	1	1641.65	379.45	< 0.0001	ÇA
AB	4.00	1	4.00	0.9246	0.3804	AS
AC	40.96	1	40.96	9.47	0.0276	A
BC	0.1600	1	0.1600	0.0370	0.8551	AS
A^2	458.35	1	458.35	105.94	0.0001	A
B^2	153.21	1	153.21	35.41	0.0019	A
C^2	336.16	1	336.16	77.70	0.0003	A
Artık	21.63	5	4.33			
Model Uygunsuzluğu	13.84	3	4.61	1.19	0.4880	AS
Saf hata	7.79	2	3.89			
Toplam Korelasyon	4191.79	14				
RN	**Kareler toplamı**	**Df**	**Kareler ortalama**	**F**	**p**	**Yorum**
A-pH	269.12	1	269.12	60.49	0.0006	A
B- AY, mA/cm2	1313.28	1	1313.28	295.20	< 0.0001	ÇA

Tablo 6.4 EC/EO/Fe prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

C-RS, dk	1593.30	1	1593.30	358.14	< 0.0001	ÇA
AB	31.92	1	31.92	7.18	0.0439	A
AC	19.80	1	19.80	4.45	0.0886	AS
BC	118.81	1	118.81	26.71	0.0036	A
A^2	188.32	1	188.32	42.33	0.0013	A
B^2	135.89	1	135.89	30.55	0.0027	A
C^2	460.41	1	460.41	103.49	0.0002	A
Artık	22.24	5	4.45			
Model Uygunsuzluğu	18.76	3	6.25	3.59	0.2256	AS
Saf hata	3.49	2	1.74			
Toplam Korelasyon	4060.05	14				

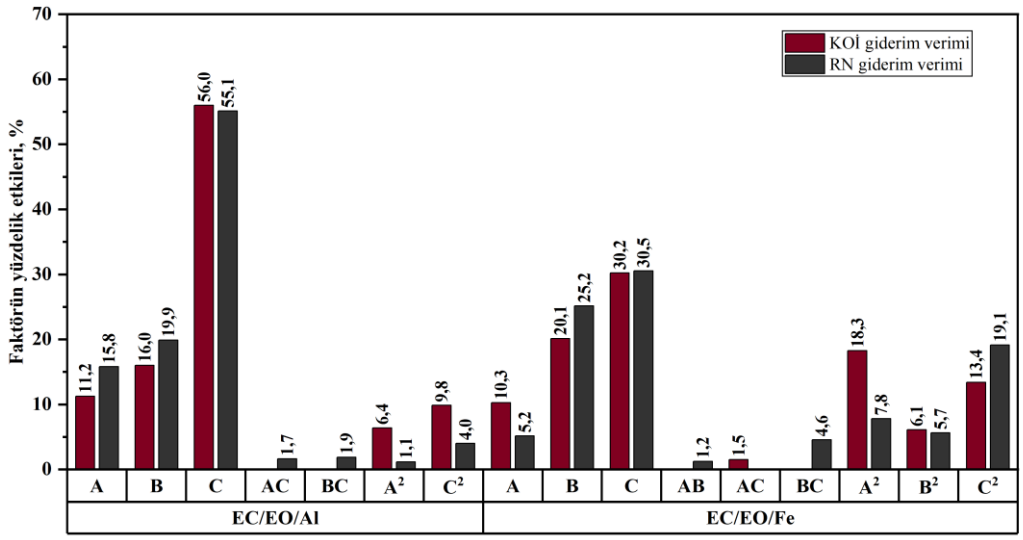
A: Anlamlı, **AS:** Anlamsız, **ÇA:** Çok Anlamlı

Her bir parametrenin (lineer, kuadratik veya interaktif) sistem cevapları olan KOİ ve RN giderim verimlerine katkısı hesaplanmış ve bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerine lineer, kuadratik ve interaktif etkilerinin gösterildiği Pareto grafiği analizi Şekil 6.7'de verilmiştir (Eşitlik (6.6)).

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} x100 \ (i \neq 0) \tag{6.6}$$

Bağımlı değişkenler üzerinde bağımsız değişkenleri standardize etkileri ve aralarındaki etkileşimleri Pareto grafiği ile ifade edilmektedir. Şekil 6.7'de EC/EO/Al ve EC/EO/Fe ile KOİ ve RN giderim verimleri için Pareto grafikleri çizilmiştir. Etkileşim yüzdesi 1'den küçük olan katsayılar grafiğe eklenmemiştir. Pareto grafiğinde her bir barın uzunluğu her bir faktörün cevap üzerinde standardize

etkisinin boyutunu göstermektedir [196]. Kısa olan barlara sahip parametrelerin giderim verimine katkıları düşük, uzun olan barlara sahip parametrelerin giderim verimine katkıları yüksek düzeydedir şeklinde yorum yapılabilmektedir. Şekil 6.7'den görülmektedir ki EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimi için tüm lineer parametreler yüksek etkiye sahiptir. Lineer parametreler arasında ise en yüksek etkiye reaksiyon süresinin sahip olduğu görülmektedir. Lineer parametrelerin ardından EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderimi için kuadratik parametrelerin etkisi gelmektedir. Pareto analizi ile elde edilen sonuçlar ANOVA analizi sonuçları ile uyumludur.



Şekil 6.7 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimi için pareto grafiği

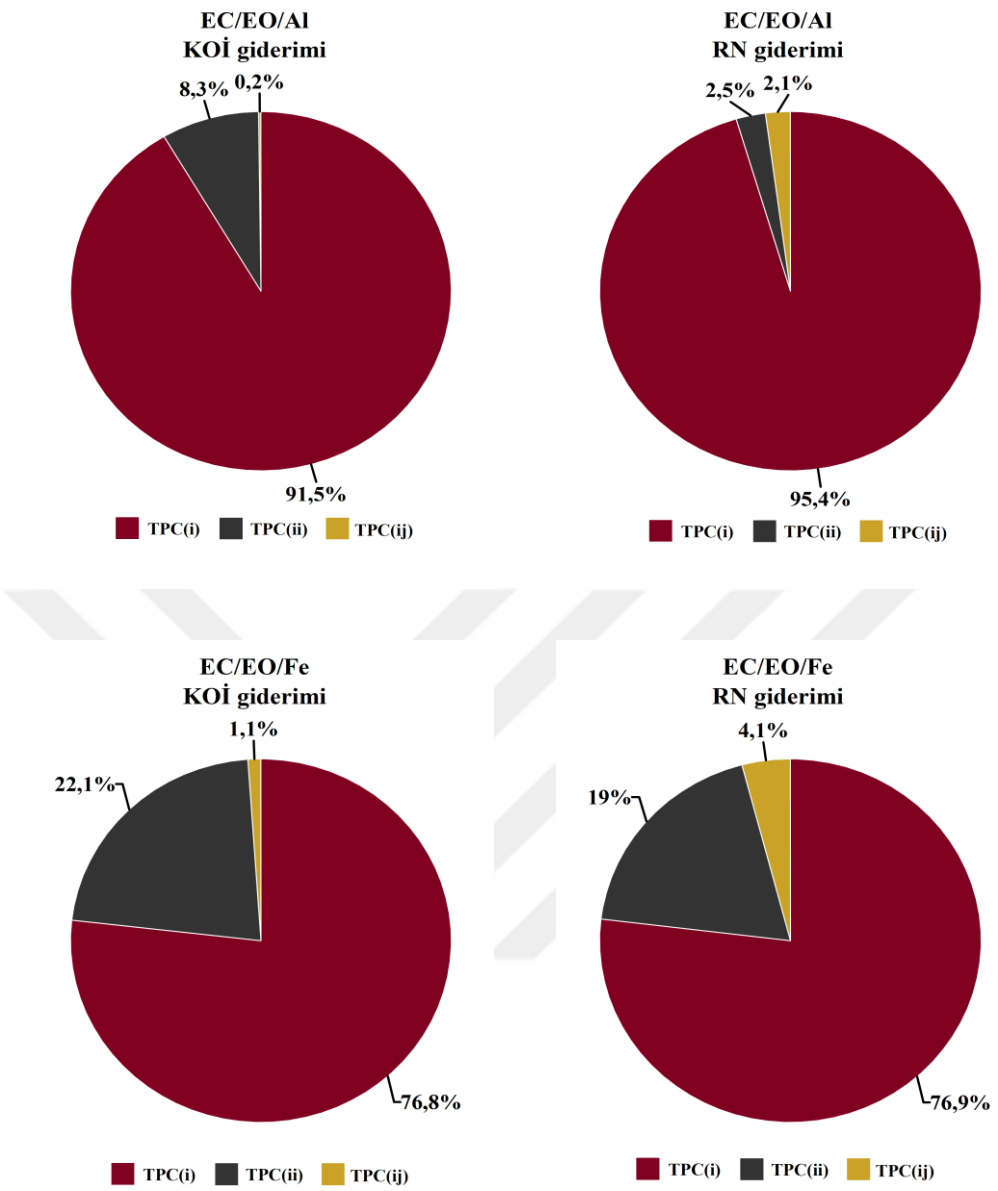
ANOVA da her bir model bileşeni için kareler toplamı tanımlanmış ve Tablo 6.3 ve 6.4'te verilmiştir. Her model bileşeninin katkı yüzdeleri ilgili terimin kareler toplamı ve toplam SS değeri baz alınarak hesaplanmaktadır. Lineer, kuadratik ve interaktif terimlerin katkı yüzdesi değerleri bağımsız değişkenlerin arasındaki rölatif değerler esas alınarak belirlenmektedir [197], [198]. Katkı yüzdesi hesaplarında aşağıda verilen Eşitlikler (6.7)-(6.9) kullanılmıştır [196].

$$TPC_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} SS_i}{\sum_{i=1}^{n}\sum_{i=1}^{n} SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \qquad (6.7)$$

$$TPC_{ii} = \frac{\sum_{i=1}^{n} SS_{ii}}{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (6.8)$$

$$TPC_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{i=1}^{n} SS_{ij}}{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} SS_i + SS_{ii} + SS_{ij}} \times 100 \quad (6.9)$$

Burada TPC_i, TPC_{ij} ve TPC_{ii} sırasıyla lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdelerini, SS_i, SS_{ij}, ve SS_{ii} sırasıyla lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin hesaplanmış kareler toplamını temsil etmektedir. Lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin katkı yüzdeleri grafiksel olarak Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Şekil 6.8'de görülmektedir ki birinci dereceden (lineer) terimler EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderimi için en yüksek katkı yüzdelerine sahiptir. EC/EO/Al prosesi ile KOİ ve RN giderimi için sırasıyla lineer katkıları %91,5 ve %94,5; EC/EO/Fe prosesi ile KOİ ve RN giderimi için sırasıyla lineer katkıları %76,8 ve %76,9'dur. Her iki proses için lineer terimlerin ardından kuadratik terimlerin katkı yüzdeleri gelmektedir. Her ne kadar bu konuda spesifik olarak daha detaylı çalışmaların yapılması gerekli olsa da şu söylenebilir ki EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimleri için her bir tekil parametre arasında doğrudan ve lineer bir ilişkinin mevcudiyeti söz konusudur. EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimleri için interaktif terimler en düşük katkı yüzdesine sahiptir. Bu durum bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimlerin model cevaplarının tahmininde yüksek etkiye sahip olmadığı sonucunu doğurmaktadır. İnteraktif terimlerin modele sağladığı varyans payının yüksek olması, sürecin değişkenlerin bireysel etkilerinden ziyade birlikte yürüttükleri karmaşık etkileşimler aracılığıyla biçimlendiğini ve bu nedenle proses performansının değişkenler arası kombine davranışlar üzerinden belirlendiğini göstermektedir. Ancak, EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimleri için interaktif parametrelerin etki düzeyi çok düşüktür dolayısıyla kompleks reaksiyonlar söz konusu değildir. Toplam kareler toplamı değerleri baz alınarak hesaplanan toplam katkı yüzdeleri sonuçları, ANOVA sonuçları ve Pareto grafikleri ile uyumludur.



Şekil 6.8 EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderim verimi için lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdeleri

6.6 Cevap Yüzey Grafikleri ve İşletme Parametrelerinin Etkisi

İki faktörün fonksiyonu olarak çizilen üç boyutlu (3D) cevap yüzey grafikleri, diğer tüm faktörler belli değerlerde sabit tutularak izlenmek istenen iki faktörün cevaplar üzerinde bireysel ve interaktif etkilerini anlamaya yardımcı olmaktadır. 3D cevap yüzey grafikleri çiziminde model eşitlikleri baz alınmaktadır. Regresyon modeli üç bağımsız değişkene sahip olduğundan dolayı bir değişken merkezde sabit tutulmakta ve diğer iki değişkenin belirlenen değer aralığında izlenerek cevapta

meydana gelen değişim belirlenmektedir. Lineer olmayan 3D cevap yüzeyleri her bir bağımsız değişken ile giderim verimi arasında kayda değer bir etkileşim olduğunun göstergesidir [196]. Elde edilen sonuçları daha iyi anlamak ve yorumlamak için regresyon modelleri üç boyutlu CYY grafikleri olarak görselleştirilmiş ve KOİ ve RN giderim verimleri değerlerini ifade eden üç boyutlu grafikler Şekil 6.9 (a)-(c), Şekil 6.10 (a)-(c), Şekil 6.11 (a)-(c) ve Şekil 6.12 (a)-(c)'de verilmiştir.

Kombine prosesin kirletici giderim mekanizmaları; metal iyonları üretimi, üretilen metal iyonlarının uygun pH değerlerinde metal hidroksit ve/veya polihidroksit oluşumu için hidrolizi, anotta oksijen ve katotta hidrojen gaz kabarcıklarının oluşumu, oluşan gaz kabarcıkları ile koagüle olan kirleticilerin flotasyonu, kolloidal kirleticilerin destabilizasyonu, destabilize olan kolloidal partiküllerin flok oluşturmak üzere tutulması, kirleticilerin çökelme üzerinden uzaklaştırılması anot yüzeyinde adsorbe olan hidroksil radikallerinin oluşumu, adsorbe olan hidroksil radikallerinin doğrudan oksidasyonu ile organik kirleticilerin degradasyonu, anot yakınında klor, hipoklorit gibi dolaylı oksitleyici ajan oluşumu, organik kirleticilerin oksitleyici ajanlar ile oksidasyonu olarak sayılabilmektedir [199], [200]. Kombine proseslerde işletme parametrelerinin etkisi ortaya konurken tüm mekanizmalar mutlaka dikkate alınmalıdır. Kombine EC/EO prosesi üzerine proses parametrelerinin etkisini ortaya koymak için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Şekil 6.9 (a)-(c), Şekil 6.10 (a)-(c), Şekil 6.11 (a)-(c) ve Şekil 6.12 (a)-(c)'de verilen cevap yüzey grafiklerinden sistem değişkenleri olan başlangıç pH değerinin, uygulanan akım yoğunluğunun ve reaksiyon süresinin kirletici giderim verimleri üzerine etkisi görülmektedir.

Elektrokimyasal sistemler üzerinde en etkili parametrelerden biri olan uygulanan akım yoğunluğu arttıkça KOİ ve renk giderim verimleri de artmaktadır. Bunun nedeni uygulanan akım değerinin her iki prosesin de gerçekleşmesinde ana itici güçlerden biri olmasıdır. Farklı pH değerlerinde de benzer eğilim gözlenmiştir. EC prosesinde bu artış Faraday Kanunu ile açıklanmaktadır. Artan akım uygulamasına bağlı olarak daha yüksek miktarda metal iyonu Al ve Fe elektrotlardan çözünerek çözeltiye karışmakta, daha fazla miktarda hidroksit flokları oluşmakta ($Al(OH)_3$ ve $Fe(OH)_3$) oluşmakta ve daha yüksek oranda kirletici çamur formunda sistemden uzaklaştırılmaktadır. Aynı zamanda artan akım yoğunluğuna bağlı olarak EC

prosesinde etkin bir diğer mekanizma olan flotasyon verimliliği de artmaktadır. H_2 kabarcığı üretim hızı akım yoğunluğu arttıkça artmakta ve oluşan kabarcıkların boyutu küçülmektedir. Dolayısıyla daha fazla miktarda kirletici H_2 flotasyonu mekanizması yardımıyla giderilmektedir. Ancak bu artış sonsuz değildir. Akım yoğunluğu optimum değerin üzerine çıktığında kirleticiler ile flokulantlar arasındaki bağlanma hızı sınırlı olacağı için giderim verimleri daha fazla artmayacaktır. Dikkate alınması gereken temel husus, artan akım yoğunluğunun beraberinde yüksek enerji tüketimi ve dolayısıyla işletme maliyetlerinde kayda değer bir artış getirmesidir. Bu nedenle hedeflenen giderim verimi ve enerji tüketimi aynı anda değerlendirilerek optimum akım yoğunluğu değeri belirlenmelidir.

EO prosesi de iki ana mekanizma üzerinden gerçekleşmektedir: anot malzemede hidroksil radikali oluşumu esasına dayanan doğrudan oksidasyon ve klorür konsantrasyonu yüksek atıksularda oluşan klor türlerinin organik maddeler ile reaksiyonu esasına dayanan dolaylı oksidasyon. Artan akım yoğunluğu her iki mekanizma üzerinde de etkilidir. Yüksek akım uygulamalarında daha yüksek miktarda OCl^- ve $HOCl^-$ türleri oluşarak daha fazla miktarda organik madde ile reaksiyona girecek aynı zamanda doğrudan oksidasyon sonucu daha fazla miktarda •OH oluşacak ve daha yüksek miktarda kirletici bozunacaktır [181]. Şekil 6.9 (a ve c), Şekil 6.10 (a ve c), Şekil 6.11 (a ve c) ve Şekil 6.12 (a ve c)'de görülmektedir ki Al ve Fe elektrotlu kombine proseslerinin her ikisinde de akım yoğunluğu değeri arttıkça KOİ ve renk giderim verimleri artmaktadır. Modelde akım yoğunluğu değer aralığının üst noktası olan 8,5 mA/cm^2 değerinde giderim verimleri maksimum değerlere ulaşmıştır. Al ve Fe elektrotlu kombine proseslerinin optimum akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 8,47 ve 8,5 mA/cm^2 olarak bulunmuş olup, iki proseste de optimum değerin üzerine çıkılmamıştır.

Elektrot bağlantı modülüne bakılmaksızın elektrokimyasal prosesler üzerinde en etkili parametrelerden biri çözelti veya atıksu pH değeridir. Kombine proseslerde yer alan iki proses üzerinde de başlangıç pH değeri etkilidir. EC prosesinde Al ve Fe'in anodik korozyonu sonucu meydana gelen Al^{+3} ve Fe^{+3} türleri hidrolize olarak monomerik/polimerik türlere dönüşmektedir. Meydana gelen bu monomerik ve polimeri türler etkili koagülasyon sağlamaktadır. pH değeri doğrudan koagülant (iyonik metal kompleksleri, monomerik/polimerik hidroksi kompleksleri) oluşumu

ile ilgilidir. pH değeri 3'ün altına düştüğünde Fe^{3+} dominant tür olup $Fe(OH)_3$ flok oluşum oranı çok düşüktür. pH değeri 9'un üzerinde ise $Fe(OH)_3$'in bir kısmı $Fe(OH)_4$'e dönüşmekte ve bu nedenle daha düşük miktarda kirletici çözeltiden ayrılmaktadır. Al elektrotların kullanıldığı EC prosesinde pH 4-9 aralığında oluşan türlerin $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al_2(OH)_2^{+4}$, $Al(OH)_3$ ve $Al_{13}(OH)_{32}^{+7}$ olduğu belirtilmiştir. Al $(OH)_3$ flokları kolloidal partiküllerin tutulması ve çözünür organik kirleticilerin adsorpsiyonu için çok değerlidir [201]. pH değeri 10'u üzerinde $Al(OH)_4^{-}$ dominant tür olup koagülasyon verimi bu pH değerinde hızla düşmektedir. pH değeri 4'ün altına düştüğünde ise Al^{+3} dominant tür olup koagülasyon etkisi yoktur denilebilmektedir [202]. Alkali şartlarda meydana gelen $Fe(OH)_4$ ve $Al(OH)_4$ düşük adsorpsiyon performansı sergilemektedir. Aynı zamanda alkali şartlarda katotta yüksek oranda H_2 gazı oluşumu görülmektedir [174]. Bu nedenlerden dolayı EC prosesinde alkali şartlar istenmemektedir. Katot çevresinde oluşan H_2 gazı ve OH^- iyonları pH değerini de yükseltmektedir. Proses esnasında pH'ta meydana gelen yükselme ile $Fe(OH)_3$ ve $Al(OH)_3$ bileşiklerinin çökelme performansı da artmaktadır. Hafif asidik şartlarda başlatılan proses sonunda pH değerleri 7,5-8,5 aralığına kadar yükselebilmektedir. Nötral şartlarda veya hafif asidik/alkali şartlarda meydana gelen $Fe(OH)_3$ ve $Al(OH)_3$ bileşikleri koagülantların adsorpsiyon kapasitesini önemli oranda arttırmaktadır. Çözelti pH değeri aynı zamanda koagülantların partikül boyutu, metal hidroksitlerin çözünürlüğü ve çözeltinin elektriksel iletkenliği gibi fizikokimyasal karakteristiği de etkilemektedir. Buna ilave olarak kirleticilerin net yükleri ve elektrostatik etkileşimleri bu kirleticilerin fonksiyonel gruplarının pKa değerlerine bağlı olan pronotasyon/depronotasyonu üzerinden pH değerinden etkilenmektedir. Uygun olmayan pH değerleri çift tabaka üzerinde değişime neden olarak koagülant oluşumu üzerinde olumsuz eki oluşturmaktadır [74]. Bu dönüşüm ve maksimum giderim performansı için optimum pH aralığı Al elektrotlar için 5-8, Fe elektrotlar için 6-9 aralığıdır [174]. Şekil 6.9 (a ve b), Şekil 6.10 (a ve b), Şekil 6.11 (a ve b) ve Şekil 6.12 (a ve b)'de görülmektedir ki Al elektrotlu kombine proseste pH değeri 5-7 aralığında KOİ ve renk giderim verimlerinde önemli bir değişiklik olmamakta ancak pH değeri 7'den sonra giderim verimleri düşmektedir. Fe elektrotlu kombine proseste ise pH değeri 5'ten 7 ye yükseldiğinde giderim verimi artmakta ancak daha da yükseldiğinde giderim verimleri düşmektedir. Optimum pH değerleri Al elektrotlu kombine proseste 5,77, Fe elektrotlu kombine proseste 7,5 olarak

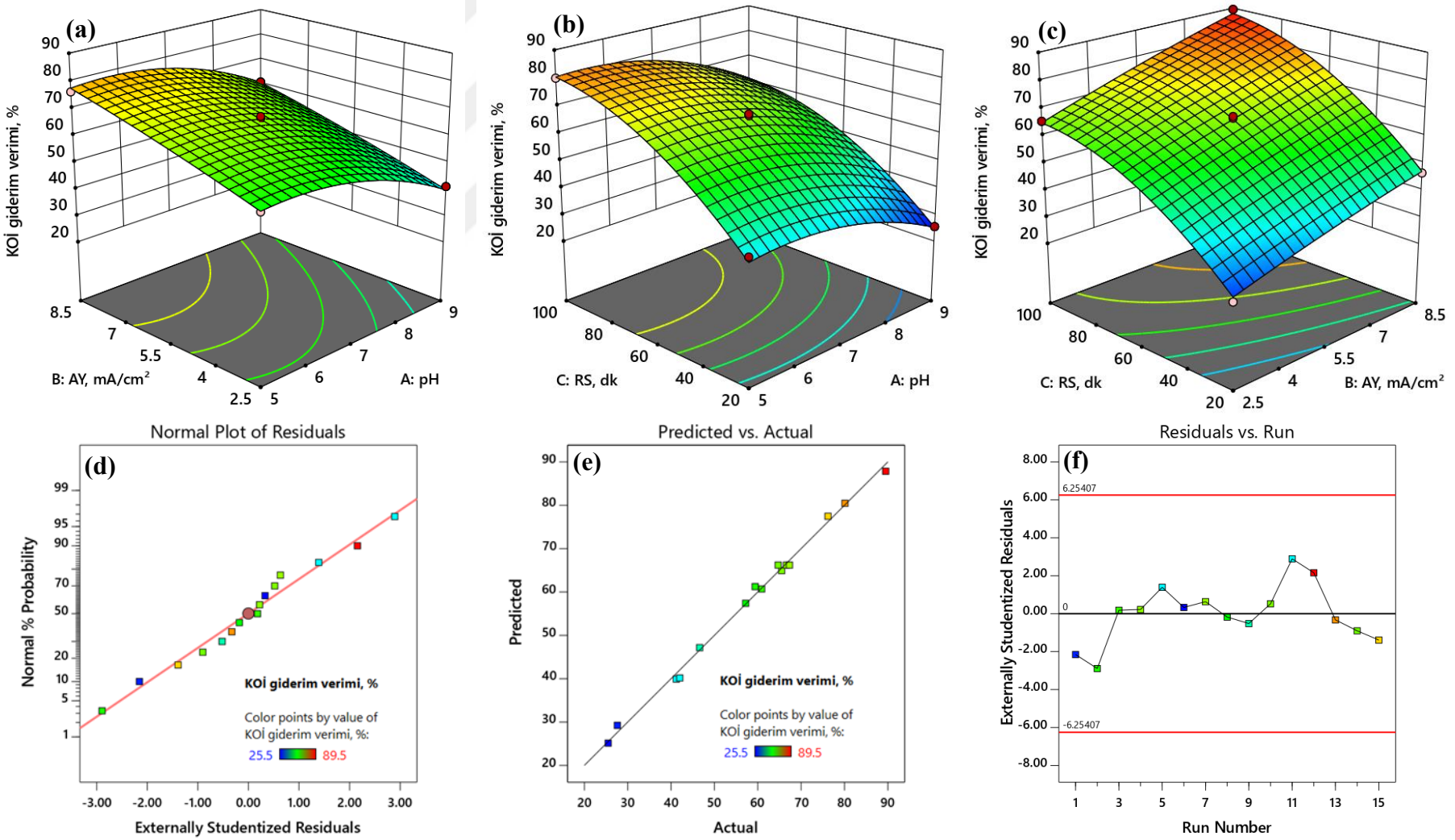
belirlenmiştir. pH değerleri EO prosesi iki ana mekanizması için de çok önemlidir. Doğrudan oksidasyonda asidik şartlar EO prosesi için daha arzu edilir pH aralığıdır çünkü asidik şartlar hidroksil radikali oksidasyonu mekanizmasını desteklediği gibi ve oksijen oluşumu ile sonuçlanan istenmeyen yan reaksiyonları da inhibe etmektedir. EO prosesinde klorür içeren atıksularda ortamda bulunan aktif klor türleri de pH değerine bağlıdır. Cl_2, $HOCl^-$ ve OCl^- sırasıyla pH 3 civarında, pH 3–8 aralığında ve pH 8 değerlerinin üzerinde dominant türlerdir [36]. $HOCl^-$ pH 5 değerlerinde sistemde dominant olarak bulunan kuvvetli klor türü olup bu pH değerlerinde dolaylı oksidasyon veriminin maksimuma ulaşmasına, maksimum KOİ ve renk gideriminin sağlanmasına en büyük katkıyı sunmaktadır. Dolaylı oksidasyon sürecinde ideal pH aralığı 3 ile 7,5 arasında belirlenmiştir. Kuvvetli asidik koşullarda, atıksudaki klorür iyonları hızla serbest klor gazına (Cl_2) dönüştürülerek atmosfere yayılmaktadır. Öte yandan kuvvetli bazik ortamda, çözeltide bulunan klor türleri düşük oksidasyon kapasitesine sahip klorat (ClO_3^-) ve perklorat (ClO_4^-) iyonlarına dönüşerek kullanılabilir oksidan etkinliğini kaybetmektedir. Bu çalışmada tekstil atıksuyu TO konsantresi klorür konsantrasyonu 7238 mg/L olup bu konsantrasyon etkin dolaylı oksidasyonu için fazlasıyla yeterlidir.

Kombine prosesler her iki prosesin tekil olarak sahip olduğu eksikliği minimize etmek ve sinerjik etki oluşturarak daha kısa sürede daha yüksek giderim verimlerine ulaşmak amacıyla uygulanmaktadır. EC prosesi kısa süreli bir prosestir ancak EC prosesi ile yüksek oranda çözünür organik madde gideriminde yetersizdir. Bunun yanında EO prosesi dirençli organik madde gideriminde efektif fakat uzun süreli bir prosestir. Bu iki prosesin kombinasyonunda da reaksiyon süresi önemli bir parametredir. Şekil 6.9 (b ve c), Şekil 6.10 (b ve c), Şekil 6.11 (b ve c) ve Şekil 6.12 (b ve c)'de görülmektedir ki reaksiyon süresi arttıkça her iki kombine proseste de kirletici giderim verimleri artmaktadır. EC prosesinde Faraday kanununa göre reaksiyon süresi arttıkça Al ve Fe elektrotlardan çözünen koagülant miktarı artmakta dolayısıyla kirletici giderim verimleri de artmaktadır. Süre arttıkça elektrotlardan daha fazla miktarda metal iyonu çözünecek, daha fazla miktarda hidroksit flokları oluşacak ve bu floklar daha fazla kirletici partikülü adsorplayacaktır [203]. EC prosesi kinetik açıdan hızlı bir yöntem olup, optimal reaksiyon süresi 20–30 dakika aralığında belirlenmiştir. Bu sürelerin altında yeterli

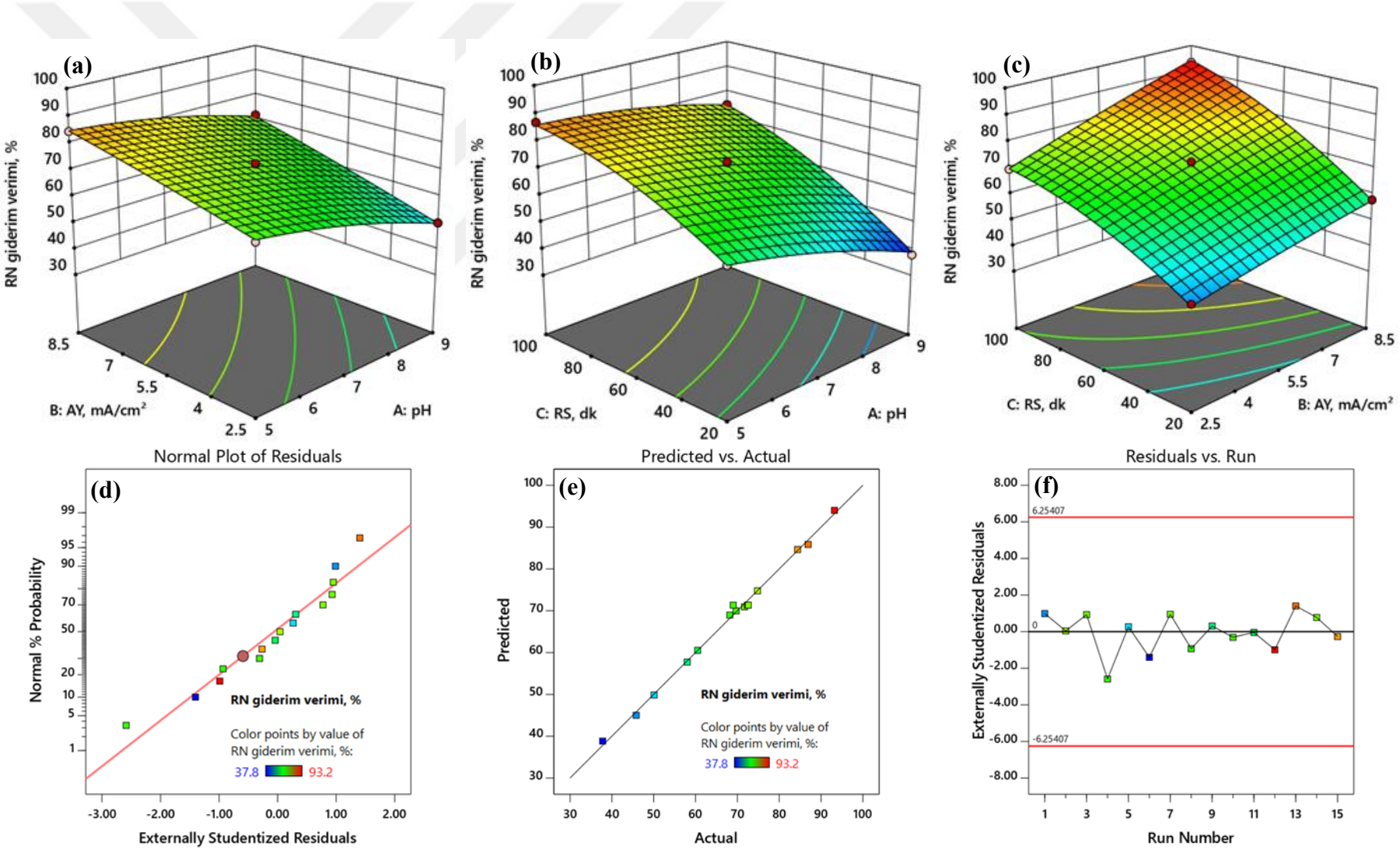
derecede koagülant oluşumu gerçekleşemeyeceği için çökelti miktarı düşük olacak ve KOİ'nin önemli kısmı çözünür formda kalacak ve giderim verimleri düşük olacaktır [204]. EO prosesi ise EC prosesinin aksine yavaş bir proses olduğu için tam bozunma için uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Reaksiyon süresinin yetersiz kalması halinde hem doğrudan hem de dolaylı oksidasyonun tam olarak gerçekleşemeyecek, özellikle dirençli organik madde mineralizasyonu da tamamlanamayacaktır. Tüm bu hususlar dikkate alındığında kombine proseslerin optimum reaksiyon süresinin EC prosesi için gerekli süreden fazla, EO prosesi için gerekli reaksiyon süresinden ise düşük olması gerektiği bilinmektedir. Al ve Fe bipolar elektrotlu kombine proseslerin optimum reaksiyon süresi sırasıyla 93,9 ve 94,7 dk olarak belirlenmiştir. Modelde reaksiyon süresi için belirlenen üst değer 100 dk olup, optimum süreler bu değere çok yakın olarak bulunmuştur. Reaksiyon süresinin belirlenmesinde mutlaka dikkate alınması gereken önemli bir nokta enerji tüketimi ve proses maliyetidir. Hedef giderim verimlerine ulaşmak için gerekli reaksiyon süresinin üzerindeki sürelerde işletme maliyetleri yükselecektir.

İstatiksel sonuçlarının yanı sıra model uyumluluğu için normal dağılım grafiği, deneysel-tahmini değerler grafiği ve kalıntı-set grafiği gibi tanımlama grafikleri esas alınarak değerlendirilmiştir (Şekil 6.9 (d-f), Şekil 6.10 (d-f), Şekil 6.11 (d-f) ve Şekil 6.12 (d-f)). Normal olasılık grafiği, artıkların beklenen değerlere karşı çizildiği bir grafiktir. Bu grafikte dikey eksen artıkların normal dağılımını, yatay eksen ise bağımsız değişkenleri temsil eder. Eğer noktalar yatay eksen boyunca rastgele dağılmış ve düz bir çizgi oluşturuyorsa, hata terimlerinin normal dağıldığı ve doğrusal regresyon modelinin verilen veriler için uygun olduğu kabul edilir; aksi takdirde, doğrusal olmayan bir modelin daha uygun olabileceği düşünülür [205]. Şekil 6.9 (d), Şekil 6.10 (d), Şekil 6.11 (d) ve Şekil 6.12 (d)'de gösterilen artıkların normal olasılık grafikleri, varyans sapması olmadan düz bir çizgi oluşturmaktadır. Bu durum, deneysel verilerin normal dağıldığını göstermekte ve dolayısıyla geliştirilen modellerin yeterliliğini doğrulamaktadır. Tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırıldığı grafik, genellikle beklenen (tahmin edilen) değerler ile gözlemlenen (gerçek) değerler arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. Bu grafik genellikle sıfır model ile önerilen modelin karşılaştırılmasına hizmet etmektedir ve tahmin edilen değerlerin gerçek ölçüm değerlerine karşı çizilmesiyle modelin performansını görselleştirmektedir. İyi bir model uyumu için, noktaların dar güven

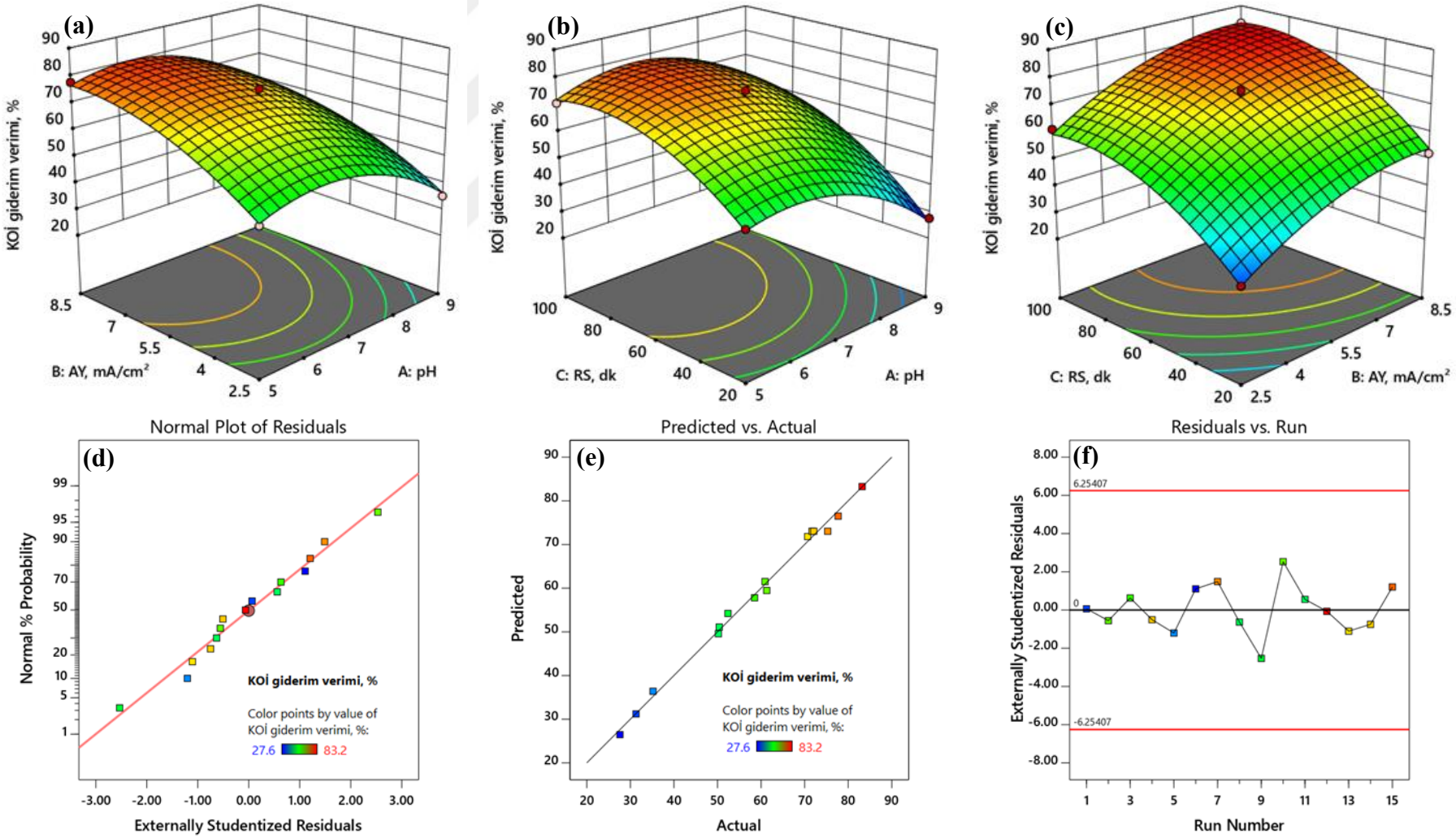
aralıkları içinde yer alan uyumlu çizgiye yakın olması beklenmektedir [206]. Eğer noktalar ortalamadan çok uzağa, sola veya sağa dağılmışsa, bu noktalar uyum çizgisini kendilerine doğru çekme eğilimindedir. Çizgiden belirgin şekilde uzak olan noktalar ise potansiyel aykırı değerler olarak kabul edilmekte ve bu durum modelin doğruluğunu olumsuz yönde etkileyebilmektedir [207]. Şekil 6.9 (e), Şekil 6.10 (e), Şekil 6.11 (e) ve Şekil 6.12 (e), EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderimi için tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırıldığı grafikleri göstermekte olup, gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasında güçlü bir korelasyon olduğunu ortaya koymaktadır. Noktaların uyum çizgisi boyunca sıkıca kümelenmesi, modelin veriye iyi uyduğunu ve tahmin sonuçları ile deneysel veriler arasında güçlü bir uyum bulunduğunu göstermektedir. Bu durum, modelin güvenilirliğini desteklemektedir. Tahmin edilen değerlerin deneysel verilere yakınlığı, geliştirilen modelin, maksimum kirletici giderim verimliliği sağlamak için optimum deneysel koşulların belirlenmesinde uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bu durum, verilerin normal dağıldığını ve modelin kirletici giderimini yüksek bir hassasiyetle doğru şekilde tahmin ettiğini göstermektedir. Modelin kalıntı-set grafikleri, EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderimi açısından rastgele dağılmıştır. Bu durum, önerilen modelin yeterliliğinde bir iyileşme olduğunu ve model doğruluğu ile herhangi bir ihlal arasında ilişki bulunmadığını göstermektedir. Tüm kalıntı noktaları (Şekil 6.9 (f), Şekil 6.10 (f), Şekil 6.11 (f) ve Şekil 6.12 (f)) üst ve alt sınırlar içinde sınırlandırılmış olup, fark edilebilir bir desen göstermemektedir. Bu çizimler, bağımsızlık varsayımının karşılandığı fikrini desteklemektedir. Şekil 6.9 (f), Şekil 6.10 (f), Şekil 6.11 (f) ve Şekil 6.12 (f)'de sunulduğu gibi, değerler bir çizgi etrafında kümelenmektedir ve kalıntılar minimumdur. Bu, verilerin normal dağıldığını ve modelin EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile KOİ ve RN giderimi için yüksek derecede hassasiyetle doğru bir şekilde tahmin ettiğini göstermektedir.



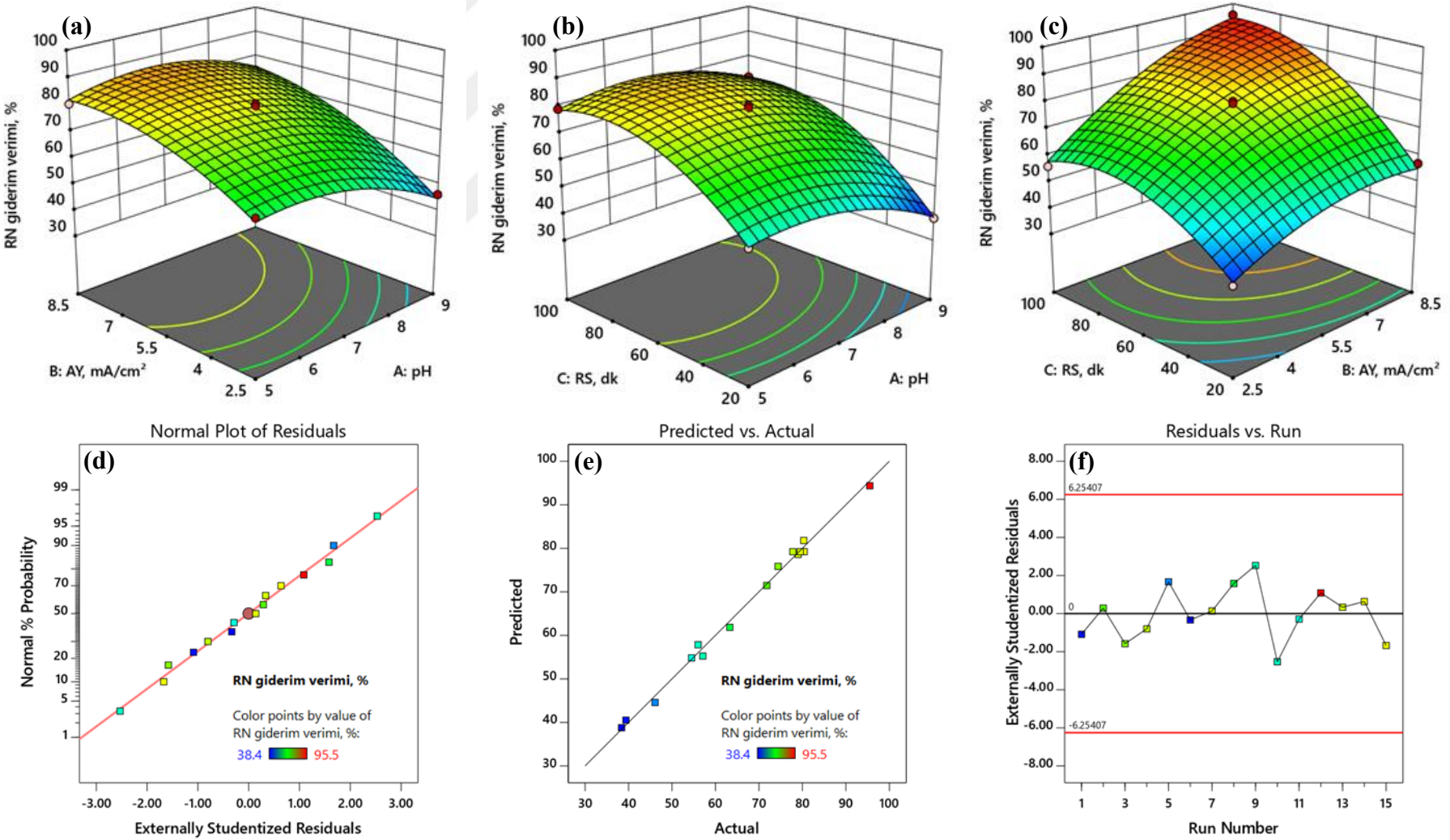
Şekil 6.9 EC/EO/Al prosesi ile KOİ giderim verimi için 3D model grafikleri, a) AY ve pH, b) RS ve pH, c) RS ve AY, d) Normal dağılım, e) tahmini-gerçek değer ve f) kalıntı-set grafikleri



Şekil 6.10 EC/EO/Al prosesi ile RN giderim verimi için 3D model grafikleri, a) AY ve pH, b) RS ve pH, c) RS ve AY, d) Normal dağılım, e) tahmini-gerçek değer ve f) kalıntı-set grafikleri



Şekil 6.11 EC/EO/Fe prosesi ile KOİ giderim verimi için 3D model grafikleri, a) AY ve pH, b) RS ve pH, c) RS ve AY, d) Normal dağılım, e) tahmini-gerçek değer ve f) kalıntı-set grafikleri



Şekil 6.12 EC/EO/Fe prosesi ile RN giderim verimi için 3D model grafikleri, a) AY ve pH, b) RS ve pH, c) RS ve AY, d) Normal dağılım, e) tahmini-gerçek değer ve f) kalıntı-set grafikleri

6.7 Optimum Koşulların Belirlenmesi ve Validasyon Sonuçları

Sayısal analiz yöntemi ile EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri ile TO konsantresinden maksimum KOİ ve RN giderim verimleri için optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Belirlenen deneysel koşulların geçerliliğini teyit etmek amacıyla validasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Optimum deneysel koşullar ve validasyon deneylerinin sonuçları Tablo 6.5'te verilmiştir. EC/EO/Al prosesi için pH 5,77, akım yoğunluğu 8,47 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 93,9 dk ve EC/EO/Fe prosesi için pH 6,85, akım yoğunluğu 8,5 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 94,7 dk olarak belirlenmiştir.

Seçilen optimum şartlarda modeller çalıştırılmış ve model tarafından EC/EO/Al prosesi KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %90,2 ve %94,3 ve EC/EO/Fe prosesi KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %84,1 ve %94,6 olarak tahmin edilmiştir. Model tahminlerine göre doğrulama deneyleri yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.5'te verilmiştir. Validasyon deneyleri ile EC/EO/Al prosesi KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %89,5 ve %93,0 ve EC/EO/Fe prosesi KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %82,5 ve %93,5 olarak bulunmuştur. Tahmini ve gerçek değerler arasındaki hata %5'ten düşük bulunmuş olup elde edilen düşük hata değeri BBT proses optimizasyonun uygun ve doğru olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.5 Kombine elektrokimyasal prosesler için optimum koşullar ve doğrulanan değerler

Proses	**Model**	**pH**	**AY, mA/cm^2**	**RS, dk**	**Tahmini değer, %**	**Deneysel değer, %**
EC/EO/Al	KOİ giderim verimi, %	5.77	8.47	93.9	90.2	89.5
	RN giderim verimi, %	5.77	8.47	93.9	94.3	93

Tablo 6.5 Kombine elektrokimyasal prosesler için optimum koşullar ve doğrulanan değerler (devamı)

EC/EO/Fe	KOİ giderim verimi, %	6.85	8.5	94.7	84.1	82.5
	RN giderim verimi, %	6.85	8.5	94.7	94.6	93.5

6.8 Enerji Tüketimleri

Elektrokimyasal proseslerin büyük ölçekli uygulamalarını sınırlandıran tartışmasız en kritik parametre enerji tüketimi ve buna bağlı işletme maliyetleridir. Bu işletme maliyetleri, elektriksel verimleri dikkate almaz ve genellikle SET olarak adlandırılan, elektrokimyasal arıtma sırasında giderilen organik yük birimi başına tüketilen enerji miktarını ifade eden toplu bir ortalama değer şeklinde kullanılır (örneğin, TOK veya KOİ).

Abbar ve diğerleri (2021) yaptıkları çalışma ile petrol rafinerisi atıksularının arıtılması için kombine EC/EO prosesini değerlendirmişler, optimum şartlarda %93,75 KOİ giderimi ve 29,45 kWsa/kgKOİ enerji tüketimi elde etmişlerdir [208]. Sato ve diğerleri (2021) yaptıkları çalışma ile sızıntı suyu TO konsantresine ardışık EC-EO prosesini uygulamışlar ve 28,7 kWsa/kgKOİ enerji tüketimiyle yüksek KOİ giderim verimi (%96) elde etmişlerdir. Ek olarak yapılan elektrokimyasal uygulamanın diğer uygulamalara kıyasla yaklaşık %34 daha düşük maliyet ile etkili, sürdürülebilir ve ölçeklendirilebilir bir arıtım için teknik bir altyapı sunacağı belirtilmiştir [209]. Ding ve diğerleri (2021) yaptıkları çalışma ile EC'nin EF benzeri reaksiyonla birleştirilmesi ile sızıntı suyundan organik maddelerin ve amonyağın eş zamanlı olarak uzaklaştırılabilmesini ele almışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda 67,8 kWsa/kgKOİ enerji tüketimiyle %57 KOİ ve %60

amonyak giderim oranı elde etmişlerdir [210]. Liu ve diğerleri (2025) yaptıkları çalışma ile iki aşamalı elektrokimyasal sistemler (EC-EO, EO-EC, EO-EF, EF-EO) ile sızıntı suyunun arıtılmasını araştırmışlar ve EO-EF (pH=3) prosesinin, özellikle amonyum ve organik kirleticilerin gideriminde en yüksek verimi gösterdiği belirtilmiştir. Yapılan EO-EF prosesi ile 41,67 kWsa/kgKOİ enerji tüketimi ile %93,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir [211]. Bu tez çalışmasında EC/EO/Al ve EC/EO/Fe proseslerini karşılaştırmak için optimum koşullar altında SET değerleri hesaplanmıştır. SET değerleri EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri için sırasıyla 5,6 kWsa/kgKOİ ve 10,8 kWsa/kgKOİ olarak belirlenmiştir. Literatürdeki pek çok farklı atıksu tipi için uygulanan elektrokimyasal çalışmalardaki enerji tüketim miktarlarına bakıldığında bu çalışmada uygulanan proseslerin düşük enerji tüketimi miktarları ile efektif bir atıksu arıtımı sağladıkları anlaşılmaktadır.

7
SONUÇ

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinden kaynaklanan TO konsantresinin ileri arıtımına yönelik olarak düşük anot verimliliği, elektrot pasivizasyonu ve düşük kirletici giderim verimliliği gibi dezavantajları ortadan kaldırmak için kombine elektrokimyasal sistemler kullanılmıştır. Bu çalışmada, gerçek tekstil endüstrisi TO konsantresi EC ve EO proseslerinin eş zamanlı gerçekleştiği kombine elektrokimyasal proseslerle arıtımında arıtma verimliliği, proses optimizasyonu, etkin bipolar elektrot tipi ve enerji tüketimleri araştırılmıştır. Al bipolar elektrotların kullanıldığı (EC/EO/Al) ve Fe bipolar elektrotların kullanıldığı (EC/EO/Fe) iki farklı kombine elektrokimyasal proseslerin işletme parametreleri CYY ve BBT ile modellenmiştir. BBT'de bağımsız değişkenler olarak atıksuyun giriş pH değeri, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi belirlenmiş; modelin yanıt değişkenleri (bağımlı değişkenler) ise KOİ ve RN giderim verimleri olarak seçilmiştir.

Al ve Fe bipolar elektrotlarının kullanıldığı sistemlerde, özellikle EC/EO prosesinde KOİ giderim hızının diğer proseslere göre belirgin şekilde daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Fe bipolar elektrot kullanılarak yürütülen EC/EO prosesi için reaksiyon hız sabiti 0,0097 1/dk olarak hesaplanmış ve bu değer, EO (0,0042 1/dk) ve EC (0,0059 1/dk) proseslerine kıyasla önemli bir artışı yansıtmıştır. Benzer şekilde, Al bipolar elektrot kullanılan sistemde de EC/EO prosesine ait reaksiyon hız sabiti 0,0128 1/dk ile en yüksek değeri göstermiştir. Bu sonuçlar, EO ve EC proseslerinin birlikte uygulanmasının sinerjistik bir etki oluşturarak KOİ giderim hızını ve verimini önemli ölçüde artırdığını ortaya koymaktadır.

Fe bipolar elektrot kullanılan EC/EO prosesinde, Ti/MMO anodu KOİ giderimi, anlık akım verimi, anot verimliliği ve düşük enerji tüketimi açısından Gr ve Ti/IrO_2 anotlarına kıyasla daha üstün performans göstermiştir. Bu nedenle, söz konusu proses için en uygun anot tipi Ti/MMO olarak belirlenmiştir. Al bipolar elektrot kullanılan EC/EO prosesinde, Gr anotun hem KOİ giderimi, anlık akım verimi ve anot verimliliği açısından Ti/MMO ve Ti/IrO_2 anotlara göre daha yüksek performans sergilediği, hem de 0,0128 1/dk ile en yüksek reaksiyon hız sabitine sahip

olması nedeniyle daha hızlı ve verimli bir KOİ giderimi sağladığı belirlenmiştir; ayrıca Gr anotun daha düşük enerji tüketimiyle daha yüksek giderim verimi sunması, bu anot tipinin söz konusu proses için optimum tercih olduğunu ortaya koymaktadır.

Al bipolar elektrot kullanılan EC/EO prosesinde en yüksek reaksiyon hızı 1 elektrotla elde edilirken, elektrot sayısı 5'e çıkarıldığında en düşük reaksiyon hızı gözlemlenmiştir; bu da KOİ giderim hızının elektrot sayısı azaldıkça arttığını ve optimum sayının 1 olduğunu göstermektedir. Öte yandan, Fe bipolar elektrot kullanılan sistemde en yüksek reaksiyon hızı 3 elektrotla elde edilmiş, en düşük değer ise 1 elektrotla çalışıldığında gözlenmiştir. Bu sonuçlar, KOİ giderim hızının bipolar elektrot sayısına bağlı olarak değiştiğini ve Fe elektrotlar için optimum sayının 3 olduğunu ortaya koymaktadır.

Optimum deneysel koşullar ve validasyon deneylerinin sonuçları; EC/EO/Al prosesi için pH 5,77, akım yoğunluğu 8,47 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 93,9 dk ve EC/EO/Fe prosesi için pH 6,85, akım yoğunluğu 8,5 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 94,7 dk olarak belirlenmiştir. Validasyon deneyleri ile EC/EO/Al prosesi KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %89,5 ve %93,0 ve EC/EO/Fe prosesi KOİ ve RN giderim verimleri sırasıyla %82,5 ve %93,5 olarak bulunmuştur. Ayrıca, EC/EO/Al ve EC/EO/Fe prosesleri için SET sırasıyla 5,6 kWsa/kgKOİ ve 10,8 kWsa/kgKOİ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, KOİ değeri 1260 mg/L olan TO konsantresi uygulanan EC/EO/Al prosesi sonucunda KOİ konsantrasyonu 132 mg/L seviyesine düşürülmüş; EC/EO/Fe uygulamasında ise bu değer 230 mg/L olarak belirlenmiştir. Her iki yöntem de Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde belirtilen deşarj limitlerini sağlayarak, söz konusu proseslerin atıksu arıtımında etkin ve uygulanabilir olduğunu ortaya koymuştur.

KAYNAKÇA

[1] C. Giri, S. Jain, X. Zeng, and P. Bruniaux, “A Detailed Review of Artificial Intelligence Applied in the Fashion and Apparel Industry,” *IEEE Access*, vol. 7, pp. 95376–95396, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2928979.

[2] B. Keskin, M. E. Ersahin, H. Ozgun, and I. Koyuncu, “Pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater treatment: A critical review,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 42, p. 102172, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2021.102172.

[3] H. , (2023) “Tekstil E. A. S. M. D. İ. O. P. ile G. K. D. T. O. M. Ü. L. E. E. S. Atalay Eroğlu, “ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ MEMBRAN DESTEKLİ İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GERİ KAZANIMI SAMSUN 2023 Doktora Tezi Handan ATALAY EROĞLU,” Samsun, 2023.

[4] I. Qadir, R. C. Chhipa, and Y. Yao, “Critical Evaluation of Some Available Treatment Techniques for Textile & Paper Industry Effluents: A Review,” pp. 77–90, 2015, doi: 10.9734/ACSj/2015/15484.

[5] X. Wang, J. Jiang, and W. Gao, “Reviewing textile wastewater produced by industries: characteristics, environmental impacts, and treatment strategies,” *Water Science and Technology*, vol. 85, no. 7, pp. 2076–2096, Apr. 2022, doi: 10.2166/WST.2022.088.

[6] S. Prabha, M. Kumar, A. Kumar, P. Das, and A. L. Ramanathan, “Impact assessment of textile effluent on groundwater quality in the vicinity of Tirupur industrial area, southern India,” *Environ Earth Sci*, vol. 70, no. 7, pp. 3015–3022, Dec. 2013, doi: 10.1007/S12665-013-2361-8.

[7] L. Rendón-Castrillón, M. Ramírez-Carmona, C. Ocampo-López, F. González-López, B. Cuartas-Uribe, and J. A. Mendoza-Roca, “Treatment of water from the textile industry contaminated with indigo dye: A hybrid approach combining bioremediation and nanofiltration for sustainable reuse,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 8, p. 100498, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.CSCEE.2023.100498.

[8] G. C. de Oliveira Neto, P. Cesar da Silva, H. N. P. Tucci, and M. Amorim, “Reuse of water and materials as a cleaner production practice in the textile industry contributing to blue economy,” *J Clean Prod*, vol. 305, p. 127075, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.127075.

[9] J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, S. Curcio, and E. Drioli, “Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review,” *J Environ Manage*, vol. 147, pp. 55–72, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2014.08.008.

[10] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters,” *J Environ Manage*, vol. 93, no. 1, pp. 154–168, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2011.09.012.

[11] M. Kamali, M. E. Costa, T. M. Aminabhavi, and I. Capela, “Sustainability of treatment technologies for industrial biowastes effluents,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 370, pp. 1511–1521, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.04.010.

[12] A. Ahsan *et al.*, “Wastewater from the textile industry: Review of the technologies for wastewater treatment and reuse,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 40, no. 9, pp. 2060–2081, Sep. 2023, doi: 10.1007/S11814-023-1475-2.

[13] H. Yin *et al.*, “Textile wastewater treatment for water reuse: A case study,” *Processes*, vol. 7, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.3390/PR7010034.

[14] A. Aouni *et al.*, “The applicability of combined physico-chemical processes for treatment and reuse of synthetic textile reverse osmosis concentrate,”

Desalination Water Treat, vol. 111, pp. 111–124, Apr. 2018, doi: 10.5004/DWT.2018.22244.

[15] N. Thombre, · Pritesh Patil, A. Yadav, and · Anand Patwardhan, "A short review on water management and reuse in textile industry – a sustainable approach," *Discover Water 2025 5:1*, vol. 5, no. 1, pp. 1–17, Apr. 2025, doi: 10.1007/S43832-025-00215-Z.

[16] S. Yazici Guvenc, M. E. Bayat, E. Can-Güven, and G. Varank, "Hybrid and combined electro-oxidation and peroxi-coagulation processes in effective treatment of textile reverse osmosis concentrate," *Chem Eng Sci*, vol. 298, p. 120365, Oct. 2024, doi: 10.1016/J.CES.2024.120365.

[17] S. Y. Wang, Y. F. Chen, H. Zhou, X. H. Xu, and L. H. Cheng, "Calcium carbonate scaling in forward osmosis for textile reverse osmosis concentrate treatment," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 35, p. 101181, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JWPE.2020.101181.

[18] W. Lu, S. Lei, N. Chen, and C. Feng, "Research on two-step advanced treatment of old landfill leachate by sequential electrochemical peroxidation-electro-Fenton process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 451, p. 138746, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.138746.

[19] L. Guo, Y. Xie, W. Sun, Y. Xu, and Y. Sun, "Research Progress of High-Salinity Wastewater Treatment Technology," *Water 2023, Vol. 15, Page 684*, vol. 15, no. 4, p. 684, Feb. 2023, doi: 10.3390/W15040684.

[20] T. Zhou, T. T. Lim, S. S. Chin, and A. G. Fane, "Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: Feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 166, no. 3, pp. 932–939, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.CEJ.2010.11.078.

[21] S. O. Ganiyu, E. D. Van Hullebusch, M. Cretin, G. Esposito, and M. A. Oturan, "Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review," *Sep Purif*

Technol, vol. 156, pp. 891–914, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2015.09.059.

[22] K. Arola, B. Van der Bruggen, M. Mänttäri, and M. Kallioinen, "Treatment options for nanofiltration and reverse osmosis concentrates from municipal wastewater treatment: A review," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 49, no. 22, pp. 2049–2116, 2019, doi: 10.1080/10643389.2019.1594519.

[23] A. D. Altınay, A. Yazagan, D. Y. Koseoglu-Imer, B. Keskinler, and I. Koyuncu, "Membrane Concentrate Management Model of Biologically Pre-treated Textile Wastewater for Zero-Liquid Discharge," *Water Air Soil Pollut*, vol. 233, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1007/S11270-022-05777-5.

[24] S. Sharma and H. Simsek, "Treatment of canola-oil refinery effluent using electrochemical methods: A comparison between combined electrocoagulation + electrooxidation and electrochemical peroxidation methods," *Chemosphere*, vol. 221, pp. 630–639, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.01.066.

[25] I. Chakchouk, N. Elloumi, C. Belaid, S. Mseddi, L. Chaari, and M. Kallel, "A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for dairy wastewater," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, no. 1, pp. 109–117, Jan. 2017, doi: 10.1590/0104-6632.20170341S20150040.

[26] I. Kabdaşlı, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hancı, and O. Tünay, "Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review," *Environmental Technology Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 2–45, Nov. 2012, doi: 10.1080/21622515.2012.715390.

[27] H. Särkkä, A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, "Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 754, pp. 46–56, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2015.06.016.

[28] Á. Anglada, A. Urtiaga, and I. Ortiz, "Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of

applications," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 84, no. 12, pp. 1747–1755, Dec. 2009, doi: 10.1002/JCTB.2214.

[29] G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment," *Sep Purif Technol*, vol. 38, no. 1, pp. 11–41, Jul. 2004, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2003.10.006.

[30] I. Linares-Hernández, C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, P. Juárez-GarcíaRojas, and E. Campos-Medina, "A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater," *J Hazard Mater*, vol. 175, no. 1–3, pp. 688–694, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.064.

[31] G. Azarian, M. Miri, and D. Nematollahi, "Combined electrocoagulation/electrooxidation process for the COD removal and recovery of tannery industry wastewater," *Environ Prog Sustain Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 637–644, Mar. 2018, doi: 10.1002/EP.12711.

[32] D. Ghosh, C. R. Medhi, and M. K. Purkait, "Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections," *Chemosphere*, vol. 73, no. 9, pp. 1393–1400, Nov. 2008, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.08.041.

[33] M. M. Emamjomeh and M. Sivakumar, "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes," *J Environ Manage*, vol. 90, no. 5, pp. 1663–1679, Apr. 2009, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2008.12.011.

[34] M. Asselin, P. Drogui, H. Benmoussa, and J. F. Blais, "Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells," *Chemosphere*, vol. 72, no. 11, pp. 1727–1733, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.04.067.

[35] A. S. Naje, S. Chelliapan, Z. Zakaria, and S. A. Abbas, "Enhancement of an Electrocoagulation Process for the Treatment of Textile Wastewater under Combined Electrical Connections Using Titanium Plates," *Int J Electrochem*

Sci, vol. 10, no. 6, pp. 4495–4512, Jun. 2015, doi: 10.1016/S1452-3981(23)06640-3.

[36] E. GilPavas, P. Arbeláez-Castaño, J. Medina, and D. A. Acosta, "Combined electrocoagulation and electro-oxidation of industrial textile wastewater treatment in a continuous multi-stage reactor," *Water Science and Technology*, vol. 76, no. 9, pp. 2515–2525, Nov. 2017, doi: 10.2166/WST.2017.415.

[37] Z. Xiao *et al.*, "Energy-efficient removal of carbamazepine in solution by electrocoagulation-electrofenton using a novel P-rGO cathode," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 115, pp. 88–102, May 2022, doi: 10.1016/J.JES.2021.07.019.

[38] P. Song *et al.*, "Efficient removal of Cu-EDTA complexes from wastewater by combined electrooxidation and electrocoagulation process: Performance and mechanism study," *Chemosphere*, vol. 287, p. 131971, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131971.

[39] A. Kumar and D. Basu, "Comparison of electrocoagulation and combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for synthetic tannery wastewaters bearing phenolic syntan," *Water Air Soil Pollut*, vol. 235, no. 4, pp. 1–23, Apr. 2024, doi: 10.1007/S11270-024-07058-9/FIGURES/3.

[40] N. Rahi, A. J. Jaeel, A. Jafar, A. H. Abbar, and S. S. Alkurdi, "Performance Evaluation of a Combined Electrocoagulation– Electrooxidation Process for the Treatment of Petroleum Refinery Wastewater," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1076, no. 1, p. 012027, Feb. 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1076/1/012027.

[41] R. Daghrir, P. Drogui, J. F. Blais, and G. Mercier, "Hybrid Process Combining Electrocoagulation and Electro-Oxidation Processes for the Treatment of Restaurant Wastewaters," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 138, no. 11, pp. 1146–1156, Apr. 2012, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000579.

[42] T. Yılmaz Nayır and S. Kara, “Container washing wastewater treatment by combined electrocoagulation–electrooxidation,” *Sep Sci Technol*, vol. 53, no. 10, pp. 1592–1603, Jul. 2018, doi: 10.1080/01496395.2017.1411365.

[43] “Sustainability and Circularity in the Textile Value Chain - A Global Roadmap | UNEP - UN Environment Programme.” Accessed: Aug. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.unep.org/resources/publication/sustainability-and-circularity-textile-value-chain-global-roadmap

[44] G. A. Kallawar and B. A. Bhanvase, “A review on existing and emerging approaches for textile wastewater treatments: challenges and future perspectives,” *Environ Sci Pollut Res Int*, vol. 31, no. 2, pp. 1748–1789, Jan. 2024, doi: 10.1007/S11356-023-31175-3.

[45] A. Pundir *et al.*, “Innovations in textile wastewater management: a review of zero liquid discharge technology,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 31, no. 9, pp. 12597–12616, Feb. 2024, doi: 10.1007/S11356-024-31827-Y,.

[46] E. Alkaya and G. N. Demirer, “Sustainable textile production: a case study from a woven fabric manufacturing mill in Turkey,” *J Clean Prod*, vol. 65, pp. 595–603, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2013.07.008.

[47] Y. Feng *et al.*, “Clean production and dyeing of fluorescent yellow dyes based on naphthalic anhydride in supercritical carbon dioxide,” *J Supercrit Fluids*, vol. 217, p. 106470, Mar. 2025, doi: 10.1016/J.SUPFLU.2024.106470.

[48] S. Kasturi and B. Ayalur Kannappan, “Energy diagnosis and savings potential in knitted fabric based wet processing units,” *Energy for Sustainable Development*, vol. 54, pp. 85–100, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.ESD.2019.10.003.

[49] S. Madhav, A. Ahamad, P. Singh, and P. K. Mishra, “A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment

methods," *Environmental Quality Management*, vol. 27, no. 3, pp. 31–41, Mar. 2018, doi: 10.1002/TQEM.21538.

[50] T. Adane, A. T. Adugna, and E. Alemayehu, "Textile Industry Effluent Treatment Techniques," *J Chem*, vol. 2021, no. 1, p. 5314404, Jan. 2021, doi: 10.1155/2021/5314404.

[51] P. Senthil Kumar and E. Gunasundari, "Sustainable Wet Processing—An Alternative Source for Detoxifying Supply Chain in Textiles," pp. 37–60, 2018, doi: 10.1007/978-981-10-4876-0_2.

[52] H. H. , K. B. , U. V. , Ö. İ. , K.-İ. D. Y. , T. E. , E. M. E. , Ö. H. , E. M. , D. R. K. , M. K. Koyuncu İ., "Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları," vol. Cilt 2, pp. 956-957-958., 2018.

[53] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, "A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches," *J Environ Manage*, vol. 182, pp. 351–366, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2016.07.090.

[54] R. Al-Tohamy *et al.*, "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 231, p. 113160, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.ECOENV.2021.113160.

[55] R. Partal, I. Basturk, S. Murat Hocaoglu, A. Baban, and E. Yilmaz, "Recovery of water and reusable salt solution from reverse osmosis brine in textile industry: A case study," *Water Resour Ind*, vol. 27, p. 100174, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.WRI.2022.100174.

[56] S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar, and J. A. Mendoza-Roca, "Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters," *Chemical Engineering Journal*, vol. 192, pp. 211–218, Jun. 2012, doi: 10.1016/J.CEJ.2012.03.079.

[57] W. Ye *et al.*, "Advanced desalination of dye/NaCl mixtures by a loose nanofiltration membrane for digital ink-jet printing," *Sep Purif Technol*, vol. 197, pp. 27–35, May 2018, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2017.12.045.

[58] D. De Jager, M. S. Sheldon, and W. Edwards, "Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system," *Sep Purif Technol*, vol. 135, pp. 135–144, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2014.08.008.

[59] E. Kurt, D. Y. Koseoglu-Imer, N. Dizge, S. Chellam, and I. Koyuncu, "Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater," *Desalination*, vol. 302, pp. 24–32, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.DESAL.2012.05.019.

[60] G. Vishnu, S. Palanisamy, and K. Joseph, "Assessment of fieldscale zero liquid discharge treatment systems for recovery of water and salt from textile effluents," *J Clean Prod*, vol. 16, no. 10, pp. 1081–1089, Jul. 2008, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2007.06.005.

[61] T. A. Aragaw and F. M. Bogale, "Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes From Wastewater: A Review," *Front Environ Sci*, vol. 9, Dec. 2021, doi: 10.3389/FENVS.2021.764958.

[62] A. Azanaw, B. Birlie, B. Teshome, and M. Jemberie, "Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 6, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.CSCEE.2022.100230.

[63] H. Hassani, R. Mirzayee, S. Nasseri, M. Borghei, M. Gholami, and B. Torabifar, "Nanofiltration process on dye removal from simulated textile wastewater," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 5, no. 3, pp. 401–408, 2008, doi: 10.1007/BF03326035.

[64] T. V. Luong, S. Schmidt, S. A. Deowan, J. Hoinkis, A. Figoli, and F. Galiano, "Membrane Bioreactor and Promising Application for Textile Industry in Vietnam," *Procedia CIRP*, vol. 40, pp. 419–424, 2016, doi: 10.1016/J.PROCIR.2016.01.083.

[65] A. Almukdad, M. A. Hafiz, A. T. Yasir, R. Alfahel, and A. H. Hawari, "Unlocking the application potential of electrocoagulation process through hybrid processes," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, p. 101956, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2021.101956.

[66] H. Deng, "A review on the application of ozonation to NF/RO concentrate for municipal wastewater reclamation," *J Hazard Mater*, vol. 391, p. 122071, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.122071.

[67] G. A. De Vera, D. Stalter, W. Gernjak, H. S. Weinberg, J. Keller, and M. J. Farré, "Towards reducing DBP formation potential of drinking water by favouring direct ozone over hydroxyl radical reactions during ozonation," *Water Res*, vol. 87, pp. 49–58, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.WATRES.2015.09.007.

[68] J. Derco, J. Dudáš, M. Valičková, K. Šimovičová, and J. Kecskés, "Removal of micropollutants by ozone based processes," *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 94, pp. 78–84, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.CEP.2015.03.014.

[69] Z. Li *et al.*, "Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment," *Electrochim Acta*, vol. 102, pp. 174–182, Jul. 2013, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2013.04.034.

[70] Y. Jiao, L. Liu, Q. Zhang, M. Zhou, and Y. Zhang, "Treatment of reverse osmosis concentrate from industrial coal wastewater using an electro-peroxone process with a natural air diffusion electrode," *Sep Purif Technol*, vol. 279, p. 119667, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.119667.

[71] K. Paździor, L. Bilińska, and S. Ledakowicz, "A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 376, p. 120597, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.12.057.

[72] C. Giraldo-Loaiza, A. M. Salazar-Loaiza, M. A. Sandoval-Barrera, I. F. Macías-Quiroga, D. M. Ocampo-Serna, and N. R. Sanabria-González, "Integration of Ion Exchange—AOP—Biological System for the Treatment

of Real Textile Wastewater," *ChemEngineering*, vol. 8, no. 4, p. 76, Aug. 2024, doi: 10.3390/CHEMENGINEERING8040076/S1.

[73] M. T. Islam, M. A. Al Mamun, A. F. M. F. Halim, R. Peila, and D. O. Sanchez Ramirez, "Current trends in textile wastewater treatment—bibliometric review," *Environmental Science and Pollution Research 2024 31:13*, vol. 31, no. 13, pp. 19166–19184, Feb. 2024, doi: 10.1007/S11356-024-32454-3.

[74] P. P. Das, M. Sharma, and M. K. Purkait, "Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment: A review," *Sep Purif Technol*, vol. 292, p. 121058, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2022.121058.

[75] R. Yildirim, O. Eskikaya, B. Keskinler, A. Karagunduz, N. Dizge, and D. Balakrishnan, "Fabric dyeing wastewater treatment and salt recovery using a pilot scale system consisted of graphite electrodes based on electrooxidation and nanofiltration," *Environ Res*, vol. 234, p. 116283, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.ENVRES.2023.116283.

[76] K. Meiramkulova *et al.*, "Evaluation of Electrochemical Methods for Poultry Slaughterhouse Wastewater Treatment," *Sustainability 2020, Vol. 12, Page 5110*, vol. 12, no. 12, p. 5110, Jun. 2020, doi: 10.3390/SU12125110.

[77] F. Y. AlJaberi *et al.*, "Recent advances and applicable flexibility potential of electrochemical processes for wastewater treatment," *Science of The Total Environment*, vol. 867, p. 161361, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.161361.

[78] T. R. Devlin, M. S. Kowalski, E. Pagaduan, X. Zhang, V. Wei, and J. A. Oleszkiewicz, "Electrocoagulation of wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes," *J Hazard Mater*, vol. 368, pp. 862–868, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.10.017.

[79] Y. J. Liu, C. Y. Hu, and S. L. Lo, "Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes," *J*

Hazard Mater, vol. 366, pp. 592–605, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2018.12.037.

[80] A. Cuprys *et al.*, "Ciprofloxacin removal via sequential electro-oxidation and enzymatic oxidation," *J Hazard Mater*, vol. 389, p. 121890, May 2020, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.121890.

[81] L. Xu, X. Xu, and D. Wu, "Initial dissolved oxygen-adjusted electrochemical generation of sulfate green rust for cadmium removal using a closed-atmosphere Fe–electrocoagulation system," *Chemical Engineering Journal*, vol. 359, pp. 1411–1418, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.11.032.

[82] H. Nadais *et al.*, "Bio-electro-Fenton process for the degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 338, pp. 401–410, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.01.014.

[83] A. Subramani and J. G. Jacangelo, "Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: A review," *Sep Purif Technol*, vol. 122, pp. 472–489, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2013.12.004.

[84] A. Izadi, M. Hosseini, G. Najafpour Darzi, G. Nabi Bidhendi, and F. Pajoum Shariati, "Treatment of paper-recycling wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes," *J Environ Health Sci Eng*, vol. 16, no. 2, pp. 257–264, Sep. 2018, doi: 10.1007/S40201-018-0314-6/FIGURES/5.

[85] A. S. Naje, S. Chelliapan, Z. Zakaria, M. A. Ajeel, and P. A. Alaba, "A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater," *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 33, no. 3, pp. 263–292, Jun. 2017, doi: 10.1515/REVCE-2016-0019/ASSET/GRAPHIC/J_REVCE-2016-0019_CV_005.JPG.

[86] K. Meiramkulova *et al.*, "Performance of Graphite and Titanium as Cathode Electrode Materials on Poultry Slaughterhouse Wastewater Treatment," *Materials 2020, Vol. 13, Page 4489*, vol. 13, no. 20, p. 4489, Oct. 2020, doi: 10.3390/MA13204489.

[87] S. Boinpally, A. Kolla, J. Kainthola, R. Kodali, and J. Vemuri, "A state-of-the-art review of the electrocoagulation technology for wastewater

treatment," *Water Cycle*, vol. 4, pp. 26–36, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.WATCYC.2023.01.001.

[88] K. Padmaja, J. Cherukuri, and M. Anji Reddy, "A comparative study of the efficiency of chemical coagulation and electrocoagulation methods in the treatment of pharmaceutical effluent," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 34, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.JWPE.2020.101153.

[89] A. Shahedi, A. K. Darban, F. Taghipour, and A. Jamshidi-Zanjani, "A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes," *Curr Opin Electrochem*, vol. 22, pp. 154–169, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.COELEC.2020.05.009.

[90] S. M. D. K. N. Tyagi, "Electrocoagulation process for textile wastewater treatment in continuous upflow reactor," J. Sci. Ind. Res. (India) 73. Accessed: Apr. 27, 2025. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/262600473_Electrocoagulation_process_for_textile_wastewater_treatment_in_continuous_upflow_reactor

[91] S. Bener, Ö. Bulca, B. Palas, G. Tekin, S. Atalay, and G. Ersöz, "Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 129, pp. 47–54, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.PSEP.2019.06.010.

[92] A. Gasmi *et al.*, "Comparative Study of Chemical Coagulation and Electrocoagulation for the Treatment of Real Textile Wastewater: Optimization and Operating Cost Estimation," *ACS Omega*, vol. 7, no. 26, pp. 22456–22476, Jul. 2022, doi: 10.1021/ACSOMEGA.2C01652/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AO2C01652_M024.GIF.

[93] H. G. J. Pacheco, N. Y. M. Elguera, H. D. Q. Sarka, M. Ancco, K. I. B. Eguiluz, and G. R. Salazar-Banda, "Box-Behnken Response Surface Design for Modeling and Optimization of Electrocoagulation for Treating Real Textile wastewater," *Int J Environ Res*, vol. 16, no. 4, pp. 1–12, Aug. 2022, doi: 10.1007/S41742-022-00419-4/FIGURES/3.

[94] R. Mohtashami and J. Q. Shang, “Treatment of automotive paint wastewater in continuous-flow electroflotation reactor,” *J Clean Prod*, vol. 218, pp. 335–346, May 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.01.326.

[95] L. Peng *et al.*, “Degradation of methylisothiazolinone biocide using a carbon fiber felt-based flow-through electrode system (FES) via anodic oxidation,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 384, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.123239.

[96] H. Chang *et al.*, “Highly efficient reverse osmosis concentrate remediation by microalgae for biolipid production assisted with electrooxidation,” *Water Res*, vol. 174, May 2020, doi: 10.1016/J.WATRES.2020.115642.

[97] A. Dimoglo, B. Utlu, D. Öztürk, and K. Gökmen-Erdogan, “Influence of the Electrocatalytic Anode Nature on Dye Destruction,” *ChemistrySelect*, vol. 8, no. 46, p. e202303185, Dec. 2023, doi: 10.1002/SLCT.202303185.

[98] S. Suseno, P. Darmawan, P. Pujiastuti, and S. Sumardiyono, “Degradation Degradasi Pewarna Tekstil Remazol Violet 5R Dengan Metode Elektrooksidasi Menggunakan Elektroda Grafit,” *JURNAL SAINS TEKNOLOGI & LINGKUNGAN*, vol. 8, no. 2, pp. 204–210, Dec. 2022, doi: 10.29303/JSTL.V8I2.370.

[99] R. V. McQuillan, G. W. Stevens, and K. A. Mumford, “Assessment of the electro-Fenton pathway for the removal of naphthalene from contaminated waters in remote regions,” *Science of The Total Environment*, vol. 762, p. 143155, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.143155.

[100] K. Zhao, X. Quan, S. Chen, H. Yu, Y. Zhang, and H. Zhao, “Enhanced electro-Fenton performance by fluorine-doped porous carbon for removal of organic pollutants in wastewater,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 354, pp. 606–615, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.08.051.

[101] Z. Guo, Y. Zhang, H. Jia, J. Guo, X. Meng, and J. Wang, “Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation,” *Science of The Total Environment*, vol. 806, p. 150529, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.150529.

[102] M. Panizza and G. Cerisola, “Application of diamond electrodes to electrochemical processes,” *Electrochim Acta*, vol. 51, no. 2, pp. 191–199, Oct. 2005, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.04.023.

[103] Y. He, H. Lin, Z. Guo, W. Zhang, H. Li, and W. Huang, “Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants,” *Sep Purif Technol*, vol. 212, pp. 802–821, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2018.11.056.

[104] M. Panizza and C. A. Martinez-Huitle, “Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate - Comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO2 and boron-doped diamond anode,” *Chemosphere*, vol. 90, no. 4, pp. 1455–1460, 2013, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.09.006.

[105] M. Panizza and G. Cerisola, “Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants,” *Chem Rev*, vol. 109, no. 12, pp. 6541–6569, Dec. 2009, doi: 10.1021/CR9001319.

[106] Y. G. Asfaha, F. Zewge, T. Yohannes, and S. Kebede, “Application of hybrid electrocoagulation and electrooxidation process for treatment of wastewater from the cotton textile industry,” *Chemosphere*, vol. 302, p. 134706, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134706.

[107] D. Liao *et al.*, “Performance of electrochemical treatment of refractory organic matter in printing and dyeing reverse osmosis concentrate,” *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 1, p. 109173, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2022.109173.

[108] M. C. Okur, A. Akyol, T. Y. Nayir, S. Kara, D. Ozturk, and A. Civas, “Performance of Ti/RuO2-IrO2 electrodes and comparison with BDD electrodes in the treatment of textile wastewater by electro-oxidation process,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 183, pp. 398–410, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.CHERD.2022.05.016.

[109] N. Bakaraki Turan, H. Sari Erkan, F. Ilhan, and G. Onkal Engin, “Decolorization of textile wastewater by electrooxidation process using

different anode materials: Statistical optimization," *Water Environment Research*, vol. 94, no. 1, p. e1683, Jan. 2021, doi: 10.1002/WER.1683.

[110] B. Kus, M. Sezer, M. Isgoren, and S. Veli, "Anodic electrooxidation of textile wastewater by using spray coating Ti/TiO2–RuO2–IrO2 anode: Response surface optimization of the process," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 102, no. 2, p. 101595, Feb. 2025, doi: 10.1016/J.JICS.2025.101595.

[111] S. H. Yuan and X. H. Lu, "Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: Relationship between chlorine content and degradation," *J Hazard Mater*, vol. 118, no. 1–3, pp. 85–92, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.025.

[112] E. Turro, A. Giannis, R. Cossu, E. Gidarakos, D. Mantzavinos, and A. Katsaounis, "Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes," *J Hazard Mater*, vol. 190, no. 1–3, pp. 460–465, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.085.

[113] R. Cossu, A. M. Polcaro, M. C. Lavagnolo, M. Mascia, S. Palmas, and F. Renoldi, "Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO2 and Ti/SnO2 anodes," *Environ Sci Technol*, vol. 32, no. 22, pp. 3570–3573, Nov. 1998, doi: 10.1021/es971094o.

[114] M. Panizza, M. Delucchi, and I. Sirés, "Electrochemical process for the treatment of landfill leachate," *J Appl Electrochem*, vol. 40, no. 10, pp. 1721–1727, Oct. 2010, doi: 10.1007/s10800-010-0109-7.

[115] Y. Chu, Q. Zhang, and D. Xu, "Advanced treatment of landfill leachate from a sequencing batch reactor (SBR) by electrochemical oxidation process," *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol. 7, no. 6, pp. 627–633, Nov. 2008, doi: 10.1139/S08-035.

[116] N. Bakaraki Turan, H. Sari Erkan, F. İlhan, and G. Onkal Engin, "Highlighting the cathodic contribution of an electrooxidation post-treatment study on decolorization of textile wastewater effluent pre-treated with a lab-scale moving bed-membrane bioreactor," *Environmental Science*

and Pollution Research, vol. 28, no. 20, pp. 25972–25983, May 2021, doi: 10.1007/S11356-021-12409-8,.

[117] J. N. Hakizimana *et al.*, "Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches," *Desalination*, vol. 404, pp. 1–21, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.DESAL.2016.10.011.

[118] V. Khandegar and A. K. Saroha, "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review," *J Environ Manage*, vol. 128, pp. 949–963, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2013.06.043.

[119] C. M. Dominguez, N. Oturan, A. Romero, A. Santos, and M. A. Oturan, "Removal of lindane wastes by advanced electrochemical oxidation," *Chemosphere*, vol. 202, pp. 400–409, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.03.124.

[120] Ö. Hanay and H. Hasar, "Effect of anions on removing Cu2+, Mn2+ and Zn2+ in electrocoagulation process using aluminum electrodes," *J Hazard Mater*, vol. 189, no. 1–2, pp. 572–576, May 2011, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2011.02.073.

[121] B. K. Zaied, M. Rashid, M. Nasrullah, A. W. Zularisam, D. Pant, and L. Singh, "A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process," *Science of The Total Environment*, vol. 726, p. 138095, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.138095.

[122] P. Gautam, S. Kumar, and S. Lokhandwala, "Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review," *J Clean Prod*, vol. 237, p. 117639, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.117639.

[123] S. Bener, Ö. Bulca, B. Palas, G. Tekin, S. Atalay, and G. Ersöz, "Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 129, pp. 47–54, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.PSEP.2019.06.010.

[124] M. Shen *et al.*, “Efficient removal of microplastics from wastewater by an electrocoagulation process,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 428, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.131161.

[125] W. Bouguerra, A. Barhoumi, N. Ibrahim, K. Brahmi, L. Aloui, and B. Hamrouni, “Optimization of the electrocoagulation process for the removal of lead from water using aluminium as electrode material,” *Desalination Water Treat*, vol. 56, no. 10, pp. 2672–2681, Dec. 2015, doi: 10.1080/19443994.2015.1015308.

[126] A. C. Ndjomgoue-Yossa, C. P. Nanseu-Njiki, I. M. Kengne, and E. Ngameni, “Effect of electrode material and supporting electrolyte on the treatment of water containing Escherichia coli by electrocoagulation,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 12, no. 6, pp. 2103–2110, Jun. 2015, doi: 10.1007/S13762-014-0609-9.

[127] T. Zier, S. Bouafia-Chergui, and M. Chabani, “Anodic oxidation of synthetic refinery effluent on lead anode: mass transport and charge rate balance,” *Water Science and Technology*, vol. 84, no. 9, pp. 2422–2431, Nov. 2021, doi: 10.2166/WST.2021.420.

[128] C. Afonso, C. Y. Sousa, D. M. Farinon, A. Lopes, and A. Fernandes, “Electrochemical Oxidation of Pollutants in Textile Wastewaters Using BDD and Ti-Based Anode Materials,” *Textiles 2024, Vol. 4, Pages 521-529*, vol. 4, no. 4, pp. 521–529, Nov. 2024, doi: 10.3390/TEXTILES4040030.

[129] M. Ms. M. Sillanpää, “Electrochemical Water Treatment Methods,” ISBN 978-0-12-811463-6. Accessed: May 24, 2025. [Online]. Available: https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=tCsUDgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=5S1mRmzBvs&sig=1kbhFGSZ-hCR2y2ZqTpOzEA9YtE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

[130] O. M. Rodríguez-Narváez, A. R. Picos, N. Bravo-Yumi, M. Pacheco-Alvarez, C. A. Martínez-Huitle, and J. M. Peralta-Hernández, “Electrochemical oxidation technology to treat textile wastewaters,” *Curr Opin Electrochem*, vol. 29, p. 100806, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.COELEC.2021.100806.

[131] R. Fu, P. S. Zhang, Y. X. Jiang, L. Sun, and X. H. Sun, “Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods,” *Chemosphere*, vol. 311, p. 136993, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136993.

[132] Y. Zhang, K. Shaad, D. Vollmer, and C. Ma, “Treatment of textile wastewater using advanced oxidation processes—a critical review,” *Water (Switzerland)*, vol. 13, no. 24, p. 3515, Dec. 2021, doi: 10.3390/W13243515/S1.

[133] E. Brillas and C. A. Martínez-Huitle, “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review,” *Appl Catal B*, vol. 166–167, pp. 603–643, May 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2014.11.016.

[134] J. Qiao and Y. Xiong, “Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 44, p. 102308, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2021.102308.

[135] M. Zarei *et al.*, “Application of Ti-based mixed metal oxide electrodes towards electrochemical mineralization of Metronidazole: Evaluation of influencing factors and removal by-products,” *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 149, p. 104940, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.JTICE.2023.104940.

[136] R. Jaimes-López, A. Jiménez-Vázquez, S. Pérez-Rodríguez, L. A. Estudillo-Wong, and N. Alonso-Vante, “Catalyst for the Generation of OH Radicals in Advanced Electrochemical Oxidation Processes: Present and Future Perspectives,” *Catalysts 2024, Vol. 14, Page 703*, vol. 14, no. 10, p. 703, Oct. 2024, doi: 10.3390/CATAL14100703.

[137] Ö. N. Ersöz, N. Garazade, S. Yazici Guvenc, E. Can-Güven, G. Varank, and A. Demir, “Refractory organic matter removal from mature leachate by bipolar electrocoagulation-electrooxidation reactor configurations,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 190, pp. 663–677, Oct. 2024, doi: 10.1016/J.PSEP.2024.07.074.

[138] W. L. Chou, “Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation,” *J Hazard Mater*, vol. 177, no. 1–3, pp. 842–850, May 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.12.110.

[139] Y. G. Asfaha, A. K. Tekile, and F. Zewge, “Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review,” *Clean Eng Technol*, vol. 4, p. 100261, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.CLET.2021.100261.

[140] G. Mouedhen, M. Feki, M. D. P. Wery, and H. F. Ayedi, “Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process,” *J Hazard Mater*, vol. 150, no. 1, pp. 124–135, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.04.090.

[141] M. Kobya, O. T. Can, and M. Bayramoglu, “Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes,” *J Hazard Mater*, vol. 100, no. 1–3, pp. 163–178, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(03)00102-X.

[142] G. A and N. M, “Removal of Abamectin Pesticide by Electrocoagulation Process Using Stainless Steel and Iron Electrodes,” *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 02, no. 03, 2015, doi: 10.4172/2380-2391.1000134.

[143] M. S. Ramya Sankar and V. Sivasubramanian, “Optimization and evaluation of malathion removal by electrocoagulation process and sludge management,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 5, p. 106147, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106147.

[144] B. Biswas and S. Goel, “Electrocoagulation and electrooxidation technologies for pesticide removal from water or wastewater: A review,” *Chemosphere*, vol. 302, p. 134709, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134709.

[145] S. Sediqi, A. Bazargan, and S. A. Mirbagheri, “Consuming the least amount of energy and resources in landfill leachate electrocoagulation,” *Environ Technol Innov*, vol. 22, p. 101454, May 2021, doi: 10.1016/J.ETI.2021.101454.

[146] A. H. Hawari, F. Du, M. Baune, and J. Thöming, “A fouling suppression system in submerged membrane bioreactors using dielectrophoretic forces,” *J Environ Sci (China)*, vol. 29, pp. 139–145, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.jes.2014.07.027.

[147] F. Janpoor, A. Torabian, and V. Khatibikamal, “Treatment of laundry wastewater by electrocoagulation,” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 86, no. 8, pp. 1113–1120, Aug. 2011, doi: 10.1002/JCTB.2625.

[148] O. Sahu, B. Mazumdar, and P. K. Chaudhari, “Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 4, pp. 2397–2413, Feb. 2014, doi: 10.1007/S11356-013-2208-6.

[149] Z. Al-Qodah, M. Tawalbeh, M. Al-Shannag, Z. Al-Anber, and K. Bani-Melhem, “Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review,” *Science of The Total Environment*, vol. 744, p. 140806, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.140806.

[150] S. A. A. A.S. Naje, “Electrocoagulation technology in wastewater treatment: a review of methods and applications | Request PDF,” Civ. Environ. Res. 3. Accessed: Apr. 27, 2025. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/285097394_Electrocoagulation_technology_in_wastewater_treatment_a_review_of_methods_and_applications

[151] M. Kobya, R. D. C. Soltani, P. I. Omwene, and A. Khataee, “A review on decontamination of arsenic-contained water by electrocoagulation: Reactor configurations and operating cost along with removal mechanisms,” *Environ Technol Innov*, vol. 17, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.ETI.2019.100519.

[152] D. T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, and M. J. Al-Marri, “A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges,” *J Environ Manage*, vol. 186, pp. 24–41, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2016.10.032.

[153] M. Kobya and E. Demirbas, “Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 8, pp. 64–74, Dec. 2015, doi: 10.1016/J.JWPE.2015.09.006.

[154] Y. Demirci, L. C. Pekel, and M. Alpbaz, “Investigation of Different Electrode Connections in Electrocoagulation of Textile Wastewater Treatment,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 10, no. 3, pp. 2685–2693, Mar. 2015, doi: 10.1016/S1452-3981(23)04877-0.

[155] P. V. Nidheesh, A. Kumar, D. Syam Babu, J. Scaria, and M. Suresh Kumar, “Treatment of mixed industrial wastewater by electrocoagulation and indirect electrochemical oxidation,” *Chemosphere*, vol. 251, p. 126437, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126437.

[156] V. K. Sangal, V. Kumar, and I. M. Mishra, “Optimizacija kolone sa vertikalnom pregradom za razdvajanje smeše normalnih parafina C4-C6 pomoću Box-Behnkenovog plana,” *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, vol. 19, no. 1, pp. 107–119, 2013, doi: 10.2298/CICEQ121019047S.

[157] C. Sahoo and A. K. Gupta, “Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experimental design and response surface approach,” *J Hazard Mater*, vol. 215–216, pp. 302–310, May 2012, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2012.02.072.

[158] N. Sqalli Houssini, E. Elqars, A. Fadili, and A. H. Essadki, “Removal of textile pollutants by electrocoagulation using all bipolar and monopolar connection mode of iron and aluminum composite electrodes,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 21, no. 6, pp. 5759–5776, Mar. 2024, doi: 10.1007/S13762-023-05398-3/TABLES/9.

[159] Y. G. Asfaha, F. Zewge, T. Yohannes, and S. Kebede, “Investigation of cotton textile industry wastewater treatment with electrocoagulation process: performance, mineralization, and kinetic study,” *Water Science and Technology*, vol. 85, no. 5, pp. 1549–1567, Mar. 2022, doi: 10.2166/WST.2022.061.

[160] G. S. Soomro *et al.*, "Efficient removal of refractory organics in landfill leachate concentrates by electrocoagulation in tandem with simultaneous electro-oxidation and in-situ peroxone," *Environ Res*, vol. 183, p. 109249, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.ENVRES.2020.109249.

[161] M. Reji and R. Kumar, "Response surface methodology (RSM): An overview to analyze multivariate data," *Indian Journal of Microbiology Research*, vol. 9, no. 4, pp. 241–248, 2022, doi: 10.18231/j.ijmr.2022.042.

[162] A. Y. Goren, Y. K. Recepoğlu, and A. Khataee, "Language of response surface methodology as an experimental strategy for electrochemical wastewater treatment process optimization," *Artificial Intelligence and Data Science in Environmental Sensing*, pp. 57–92, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-90508-4.00009-5.

[163] A. T. Nair, A. R. Makwana, and M. M. Ahammed, "The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: A review," *Water Science and Technology*, vol. 69, no. 3, pp. 464–478, 2014, doi: 10.2166/WST.2013.733.

[164] S. Khodadoust and M. Ghaedi, "Application of response surface methodology for determination of methyl red in water samples by spectrophotometry method," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 133, pp. 87–92, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.SAA.2014.04.119.

[165] S. L. C. Ferreira *et al.*, "Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods," *Anal Chim Acta*, vol. 597, no. 2, pp. 179–186, Aug. 2007, doi: 10.1016/J.ACA.2007.07.011.

[166] P. Kaur, V. K. Sangal, and J. P. Kushwaha, "Parametric study of electro-Fenton treatment for real textile wastewater, disposal study and its cost analysis," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, no. 2, pp. 801–810, Feb. 2019, doi: 10.1007/S13762-018-1696-9/FIGURES/4.

[167] M. Mohadesi and A. Shokri, "Treatment of oil refinery wastewater by photo-Fenton process using Box–Behnken design method: kinetic study and energy

consumption," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, no. 11, pp. 7349–7356, Nov. 2019, doi: 10.1007/S13762-018-2153-5/FIGURES/6.

[168] 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, Mar. 2017, doi: 10.1515/PJCT-2017-0015.

[169] A. Hassan, G. Samy, M. Hegazy, A. Balah, and S. Fathy, "Statistical analysis for water quality data using ANOVA (Case study – Lake Burullus influent drains)," *Ain Shams Engineering Journal*, vol. 15, no. 4, p. 102652, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.ASEJ.2024.102652.

[170] W. H. Chen *et al.*, "A comprehensive review of thermoelectric generation optimization by statistical approach: Taguchi method, analysis of variance (ANOVA), and response surface methodology (RSM)," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 169, p. 112917, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.RSER.2022.112917.

[171] S. Andradóttir and J. S. Lee, "Pareto set estimation with guaranteed probability of correct selection," *Eur J Oper Res*, vol. 292, no. 1, pp. 286–298, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.EJOR.2020.10.021.

[172] N. A. A. Talib, F. Salam, N. A. Yusof, S. A. Alang Ahmad, and Y. Sulaiman, "Modeling and optimization of electrode modified with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide composite by response surface methodology/Box-Behnken design approach," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 787, pp. 1–10, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2017.01.032.

[173] G. Song, X. Du, Y. Zheng, P. Su, Y. Tang, and M. Zhou, "A novel electro-Fenton process coupled with sulfite: Enhanced Fe3+ reduction and TOC removal," *J Hazard Mater*, vol. 422, p. 126888, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.126888.

[174] M. Tanti and U. D. Patel, “A synergistic application of simultaneous electrocoagulation-electrooxidation process for the treatment of floor-wash wastewater containing Rhodamine B dye,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 56, p. 104290, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.JWPE.2023.104290.

[175] Y. Pan, Y. Zhang, M. Zhou, J. Cai, X. Li, and Y. Tian, “Synergistic degradation of antibiotic sulfamethazine by novel pre-magnetized Fe0/PS process enhanced by ultrasound,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 354, pp. 777–789, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.08.084.

[176] G. Song, X. Du, Y. Zheng, P. Su, Y. Tang, and M. Zhou, “A novel electro-Fenton process coupled with sulfite: Enhanced Fe3+ reduction and TOC removal,” *J Hazard Mater*, vol. 422, p. 126888, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.126888.

[177] A. A. Ibrahim, A. A. Oladipo, and M. Gazi, “Electrochemical-Based and Hybrid Technologies: Remediation Strategies and Resource Recovery from Dairy Wastewater,” *ACS ES and T Water*, May 2025, doi: 10.1021/ACSESTWATER.5C00031/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EW5C00031_0011.GIF.

[178] A. I. Adeogun and R. B. Balakrishnan, “Kinetics, isothermal and thermodynamics studies of electrocoagulation removal of basic dye rhodamine B from aqueous solution using steel electrodes,” *Appl Water Sci*, vol. 7, no. 4, pp. 1711–1723, Jul. 2017, doi: 10.1007/S13201-015-0337-4/FIGURES/11.

[179] Z. Ukundimana, P. I. Omwene, E. Gengec, O. T. Can, and M. Kobya, “Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types,” *Electrochim Acta*, vol. 286, pp. 252–263, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.08.019.

[180] S. K. Meena, S. O. Meena, and V. K. Sangal, “Shokri A, Karimi S (2020) Treatment of Aqueous Solution Containing Acid red 14 using an Electro Peroxone Process and a Box-Behnken Experimental Design. Arch

Hyg Sci 9:48–57.," *Water Air Soil Pollut*, vol. 236, no. 4, pp. 1–14, Apr. 2025, doi: 10.1007/S11270-025-07878-3/FIGURES/3.

[181] R. H. Salman and A. H. Abbar, "Optimization of a combined electrocoagulation-electro-oxidation process for the treatment of Al-Basra Majnoon Oil field wastewater: Adopting a new strategy," *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 183, p. 109227, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CEP.2022.109227.

[182] W. Yu *et al.*, "Electrocoagulation and electrooxidation coupling process for treating high COD electrophoretic coating wastewater using response surface methodology," *Sep Purif Technol*, vol. 374, p. 133750, Nov. 2025, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2025.133750.

[183] S. B. Ramesh and N. Nippatlapalli, "Current trends and future directions in novel electrochemical innovations for wastewater treatment: A multidimensional critique on financial viability, life cycle sustainability, and circular economical benefits," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 74, p. 107799, May 2025, doi: 10.1016/J.JWPE.2025.107799.

[184] S. Dey, A. Adejinle, and K. T. Cho, "Modeling Study of Aluminum-Based Electrocoagulation System for Wastewater Treatment," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 150, no. 2, Feb. 2024, doi: 10.1061/JOEEDU.EEENG-7443.

[185] S. C. R. Santos and R. A. R. Boaventura, "Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite," *Appl Clay Sci*, vol. 42, no. 1–2, pp. 137–145, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.CLAY.2008.01.002.

[186] M. B. Kasiri, H. Aleboyeh, and A. Aleboyeh, "Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst," *Appl Catal B*, vol. 84, no. 1–2, pp. 9–15, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.APCATB.2008.02.024.

[187] I. Arslan-Alaton, G. Tureli, and T. Olmez-Hanci, "Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology," *J Photochem*

Photobiol A Chem, vol. 202, no. 2–3, pp. 142–153, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2008.11.019.

[188] R. Davarnejad, M. Mohammadi, and A. F. Ismail, "Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 3, no. C, pp. 18–25, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.JWPE.2014.08.002.

[189] D. C. Montgomery and G. C. Runger, "Applied Statistic and Probabilty for Engineers Fifth Edition," *Paper Knowledge . Toward a Media History of Documents*, vol. 3, no. April, pp. 49–58, 2011, Accessed: Jun. 09, 2025. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Applied_Statistics_and_Probability_for_E.html?hl=tr&id=_f4KrEcNAfEC

[190] S. N. Nam, H. Cho, J. Han, N. Her, and J. Yoon, "Photocatalytic degradation of acesulfame K: Optimization using the Box–Behnken design (BBD)," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 113, pp. 10–21, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.PSEP.2017.09.002.

[191] A. R. Anuf *et al.*, "Optimization of electrocoagulation process for treatment of rice mill effluent using response surface methodology," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 49, p. 103074, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.JWPE.2022.103074.

[192] N. Biglarijoo, S. A. Mirbagheri, M. Ehteshami, and S. M. Ghaznavi, "Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 104, pp. 150–160, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.PSEP.2016.08.019.

[193] G. D. Najafpour, A. A. L. Zinatizadeh, A. R. Mohamed, M. Hasnain Isa, and H. Nasrollahzadeh, "High-rate anaerobic digestion of palm oil mill effluent in an upflow anaerobic sludge-fixed film bioreactor," *Process Biochemistry*, vol. 41, no. 2, pp. 370–379, Feb. 2006, doi: 10.1016/J.PROCBIO.2005.06.031.

[194] M. Darvishmotevalli, A. Zarei, M. Moradnia, M. Noorisepehr, and H. Mohammadi, “Optimization of saline wastewater treatment using electrochemical oxidation process: Prediction by RSM method,” *MethodsX*, vol. 6, pp. 1101–1113, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.MEX.2019.03.015.

[195] B. Yılmaz Öztürk, B. Yenice Gürsu, and İ. Dağ, “Antibiofilm and antimicrobial activities of green synthesized silver nanoparticles using marine red algae Gelidium corneum,” *Process Biochemistry*, vol. 89, pp. 208–219, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.PROCBIO.2019.10.027.

[196] K. Yetilmezsoy, S. Demirel, and R. J. Vanderbei, “Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design,” *J Hazard Mater*, vol. 171, no. 1–3, pp. 551–562, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.06.035.

[197] D. Hamidi, M. Besharati Fard, K. Yetilmezsoy, J. Alavi, and H. Zarei, “Application of Orchis mascula tuber starch as a natural coagulant for oily-saline wastewater treatment: Modeling and optimization by multivariate adaptive regression splines method and response surface methodology,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 1, p. 104745, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2020.104745.

[198] R. Gholami, A. Raza, and S. Iglauer, “Leakage risk assessment of a CO2 storage site: A review,” *Earth Sci Rev*, vol. 223, p. 103849, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.EARSCIREV.2021.103849.

[199] S. Camcioglu, L. C. Pekel, K. Polat, and H. Hapoglu, “Experimental design of wastewater treatment with electro-coagulation,” *Management of Environmental Quality: An International Journal*, vol. 25, no. 1, pp. 86–95, 2014, doi: 10.1108/MEQ-03-2013-0020/FULL/XML.

[200] S. Camcioglu, B. Ozyurt, and H. Hapoglu, “Effect of process control on optimization of pulp and paper mill wastewater treatment by electrocoagulation,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 111, pp. 300–319, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.PSEP.2017.07.014.

[201] A. Shokri, “Application of Electrocoagulation Process for the Removal of Acid Orange 5 in Synthetic Wastewater,” *J. Chem. Chem. Eng. Research Article*, vol. 38, no. 2, 2019.

[202] K. S. Shokri A, “Treatment of Aqueous Solution Containing Acid red 14 using an Electro Peroxone Process and a Box-Behnken Experimental Design.,” *Arch Hyg Sci 9:48–57.*, 2020.

[203] N. Drouiche, S. Aoudj, M. Hecini, N. Ghaffour, H. Lounici, and N. Mameri, “Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products,” *J Hazard Mater*, vol. 169, no. 1–3, pp. 65–69, Sep. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.03.073.

[204] S. Yazici Guvenc, K. Dincer, and G. Varank, “Performance of electrocoagulation and electro-Fenton processes for treatment of nanofiltration concentrate of biologically stabilized landfill leachate,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 31, p. 100863, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.JWPE.2019.100863.

[205] Z. K. Bagewadi, S. I. Mulla, and H. Z. Ninnekar, “Response surface methodology based optimization of keratinase production from Trichoderma harzianum isolate HZN12 using chicken feather waste and its application in dehairing of hide,” *J Environ Chem Eng*, vol. 6, no. 4, pp. 4828–4839, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JECE.2018.07.007.

[206] A. F. M. Nor, M. Z. Hassan, Z. A. Rasid, S. A. Aziz, S. Sarip, and M. Y. Md Daud, “Optimization on Tensile Properties of Kenaf/Multi-walled CNT Hybrid Composites with Box-Behnken Design,” *Applied Composite Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 607–632, Jun. 2021, doi: 10.1007/S10443-021-09879-X/FIGURES/13.

[207] S. Uddin, I. Haque, H. Lu, M. A. Moni, and E. Gide, “Comparative performance analysis of K-nearest neighbour (KNN) algorithm and its different variants for disease prediction,” *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, Dec. 2022, doi: 10.1038/S41598-022-10358-

X;SUBJMETA=1041,639,692,699,705;KWRD=APPLIED+MATHEMATICS,DISEASES.

[208] A. H. Abbar and S. S. Alkurdi, “Performance Evaluation of a Combined Electrocoagulation– Electrooxidation Process for the Treatment of Petroleum Refinery Wastewater,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1076, no. 1, p. 012027, Feb. 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1076/1/012027.

[209] Y. Sato, Q. Zeng, L. Meng, and G. Chen, “Importance of Combined Electrochemical Process Sequence and Electrode Arrangements: A Lab-scale Trial of Real Reverse Osmosis Landfill Leachate Concentrate,” *Water Res*, vol. 192, p. 116849, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.WATRES.2021.116849.

[210] J. Ding, M. Jiang, G. Zhao, L. Wei, S. Wang, and Q. Zhao, “Treatment of leachate concentrate by electrocoagulation coupled with electro-Fenton-like process: Efficacy and mechanism,” *Sep Purif Technol*, vol. 255, p. 117668, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.117668.

[211] C. Liu *et al.*, “Treatment of landfill leachate by two-stage electrochemical combination technology,” *J Environ Chem Eng*, vol. 13, no. 2, p. 115355, Apr. 2025, doi: 10.1016/J.JECE.2025.115355.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Yilmaz, M., Yazici Guvenc, S., Ozen, I., (2025). "Atıksuların Kombine Elektrokimyasal Prosesler ile Arıtımı ve İşletme Parametrelerinin Etkisi", 6. Uluslararası Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi, 8-9 Mart 2025, İstanbul.