

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

FİSKİYE TİP REAKTÖRDE FARKLI
HETEROJEN TİP KATALİZLERİN
OKSİDASYON VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

Caner ARAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2008



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU**

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/01/2008 tarih ve 2008/03 sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 28/01/2008 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi **Caner ARAZ** 'ın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..../..... sayılı kararıyla Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

FİSKİYE TİP REAKTÖRDE FARKLI
HETEROJEN TİP KATALİZLERİN
OKSİDASYON VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

Caner ARAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. H.Cengiz YATMAZ

GEBZE
2008

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Fıskiye Tip Reaktörde Farklı Heterojen Tip Katalizlerin Oksidasyon Verimine Etkisinin İncelenmesi

YAZAR: Caner ARAZ

Bu araştırmada; Fıskiye tip reaktör kullanılarak Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) ve Remazol Brilliant Orange 3R (C.I Reactive Orange 16) boya çözeltilerinin ileri oksidasyonu için yarı iletken katalizör olan ZnO' in 3 farklı ticari tipi (ZnO Fluka, ZnO Sigma ve ZnO Aldrich) ve TiO₂ P25 ile farklı dalga boylarında ışıyım yapan 3 farklı UV lamba (UVA-Blue, UVA-White ve UVC) birlikte kullanılarak fotokatalitik oksidasyon prosesi ile uygun katalizör tipi ve dalga boyu belirlenmiştir.

Yarı iletken katalizörlerle gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon çalışmalarına takiben, her iki boyar madde çözeltisi için de, Fe⁺³ ile modifiye edilmiş zeolit (Fe⁺³-Z) katalizörü eşliğinde farklı dalga boylarında ışıyım yapan 3 değişik tip lamba ile fotokatalitik Fenton oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik Fenton oksidasyon parametrelerinin (Fe⁺³-Z, H₂O₂ ve UVC) her birinin varlığının reaksiyona etkisi farklı çalışmalarla incelenmiştir.

Boyar madde konsantrasyonundaki artış, katalizör yükü değişimi ve farklı ışık şiddetlerinin renk giderim verimlerine etkisi araştırılmıştır. Bu üç çalışma için yalancı birinci derece hız modeli ve ayrıca boya konsantrasyonu için Langmuir-Hinselwood kinetik modelinin uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca Toplam Organik Karbon (TOC) analizi ile prosesin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

4 farklı yarı iletken katalizör ve 3 farklı dalga boyunda yapılan çalışmalar neticesinde ZnO bütün kataliz türleriyle TiO₂'e kıyasla UVA' da daha iyi verim vermiştir. UVC' de ise benzer renk giderim performansı göstermiştir. Ancak TiO₂ P25 UVA dalga boyundaki lambalarla daha düşük verim vermiştir. Bu nedenle optimum katalizör tipi olarak ZnO Fluka ve doğal ışığa yakın dalga boyuna sahip olması nedeniyle UVA-W uygun lamba tipi olarak seçilmiştir. ZnO Fluka ile yapılan

katalizör yükü denemelerinde verimin arttığı daha sonra ise düştüğü, boya konsantrasyonu arttıkça verimin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca artan ışık şiddeti ile verimin arttığı gözlemlenmiştir. Yalancı birinci derece hız kinetik modelinin bu çalışmalarda iyi uyum gösterdiği, Langmuir-Hinselwood kinetik modelinin ise boya konsantrasyonunda son derece uygun bir model olduğu belirlenmiştir.

Fe^{+3} -Z ile gerçekleştirilen Fotokatalitik Fenton oksidasyon çalışmalarında ise UVC lamba tipi diğer lambalara kıyasla çok daha iyi değerlerde renk giderim verimi sağlamıştır. H_2O_2 'in ve UVC ışığının önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Aynı şekilde katalizör yükünün artmasıyla renk giderim veriminin arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz; Heterojen Foto- Fenton; Azo-Reaktif Boya; ZnO, TiO_2 , Fe^{3+} ile Modifiye Zeolit, Fıskiye Tip Reaktör

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Evaluating the oxidation efficiencies of different heterogeneous catalysts in a fountain type reactor

AUTHOR: Caner ARAZ

In this study catalyst efficiency and wavelength type are determined for photocatalytic oxidation of Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) ve Remazol Brillant Orange 3R (C.I Reactive Orange 16) dye solutions by using semiconductor ZnO (Fluka, Sigma and Aldrich) and TiO₂ (P25) catalysts with different UV light sources (UVA-Blue, UVA-White and UVC).

Following the photocatalytic oxidation with semiconductor catalysts, heterogeneous Fenton oxidation is performed by using Fe⁺³ modified zeolite with the same different UV light sources for both dye solutions. Photocatalytic performance of Fenton oxidation is investigated by using different reaction parameters (Fe⁺³-Z, H₂O₂ and UVC).

The effect of catalyst type and wavelength and other process parameters i.e. different dye concentration, catalyst loading and light intensity on color removal efficiency is investigated. Relevance of pseudo-first order rate model and Langmuir-Hinselwood kinetic model for these process parameters are investigated. Besides color removal efficiency, process mineralization is also performed by TOC analyzer.

In consequence of semiconductor catalyst results ZnO shows better color removal efficiency with all lamp types whereas TiO₂ P25 shows similar efficiency with only UVC lamp type. Based on the experiments with ZnO (Fluka) and UVA-W process parameters, the results indicate that color removal efficiency is increased with increasing catalyst loading to an optimum amount and then decreased. Color removal efficiency is also increased with light intensity and decreased with increasing dye concentration.

Furthermore with Fe⁺³ modified Zeolite, UVC provides higher removal

efficiency for heterogeneous fenton oxidation. Results indicates that H_2O_2 and UVC light also play an important role for removal efficiency. Better removal efficiency is performed with increasing the catalyst loading and light intensity.

TOC removal requires longer time than color removal efficiency.

Keywords: Photocatalysis; Heterogeneous Photo-Fenton; Azo-Reactive Dye; ZnO , TiO_2 , Fe^{3+} Modified Zeolite; Fountain Type Reactor

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başlangıcından son aşamasına kadar bilgi ve deneyimlerini çalışmama yansıtan, yardımlarını esirgemeyen ve yakından takip eden tez danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ'a

Bilgi ve desteğini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ'a

Çalışmalarında, bilgilerinden yararlandığım sayın Araş.Gör. Abdurrahman AKYOL'a

Manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sayın Doç.Dr.Güleda ENGİN ÖNKAL ve değerli dostum Ercan GÜRBULAK'a

Laboratuar çalışmalarım sırasında her konuda yardımcı olan sayın Tekniker İpek AKIN, Mühendis İnci TÜRK ve diğer bölüm öğretim üyelerine,

Teknik açıdan destek veren Arçelik Teknoloji Sistemleri (Artesis) çalışanları; Elektrik Mühendisi Taner ARAZ, Teknisyen Atıf AŞK ve diğer görevli personele,

Reaktör tasarımında ve yapımında büyük yardımlarından dolayı designer Hakan KIRELLİ'ye,

Reaktör sistemi için teknik parça temininden ötürü Emsa Elektronik/İzmir Genel Müdürü sayın Zafer ÇAMLI'ya

Hayatımın her noktasında desteklerini, yardımlarını ve en önemlisi bana olan güvenlerini gösteren değerli aileme,

En içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Caner ARAZ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. BOYAR MADDELER VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Boyar Maddelere Renk Veren Etkenler	3
2.1.1. Kromofor	3
2.1.2. Auxokrom	5
2.1.3. Değişiriciler	7
2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	9
2.2.1. Reaktif Boyar Maddeler	9
2.2.2. Direkt Boyar Maddeler	9
2.2.3. Asit Boyar Maddeler	11
2.2.4. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler	11
2.2.5. Sülfür Boyar Maddeler	11
2.2.6. Küpe Boyar Maddeler	12
2.2.7. Mordan Boyar Maddeler	12
2.2.8. Metal – Kompleks Boyar Maddeler	13
2.2.9. Dispers Boyar Maddeler	13
2.2.10. Pigment Boyar Maddeler	13
2.2.11. Anilin Siyahı	14
2.2.12. Geliştirilmiş Boyar Maddeler	14
2.3. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	14
2.3.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler	14
2.3.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler	15
2.3.3. Substratta Çözünen Boyar Maddeler	15
2.4. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	16
2.4.1. Reaktif Boyar Maddeler ve Özellikleri	16
2.5. Boyama Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı	22
2.5.1. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretim Atıksularının Özellikleri	26
2.5.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri	26
2.5.2.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu	27
2.5.2.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu	28
2.5.2.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme ile Arıtımı	34
2.5.2.4. Tekstil Atıksularının Membran Proseslerle Arıtımı	35
2.5.2.5. Tekstil Atıksularının Ters Osmoz ve Elektrodializ ile Arıtımı	35
2.5.2.6. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı	36
2.5.2.7. Tekstil Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı	36
2.5.2.8. Fotokatalitik Oksidasyon	37
2.6. Tekstil Atıksularının Özellikleri	38
2.7. Tekstil Endüstrisi Atıksu Deşarj Standartları	40

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	44
3.1. Homojen Fotokataliz	46
3.1.1. Fenton Prosesleri	47
3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri	48
3.1.3. UV/Fe ³⁺ - Oksalat/H ₂ O ₂	49
3.1.4. Ozon/Su ve Ozon/UV Sistemi	50
3.1.5. Mn ²⁺ /Oksalik Asit/Ozon	52
3.1.6. H ₂ O ₂ Fotolizi	52
3.1.7. O ₃ /UV	53
3.2. Heterojen Fotokataliz	53
3.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri	53
3.2.2. Heterojen Fotokataliz Mekanizması	57
3.2.2.1. Titanyum Dioksit Partikül Yüzeyi	58
3.2.2.2. Aydınlatma Altında Gerçekleşen Mekanizma	58
3.2.3. Oksidasyon Türleri	61
3.2.4. Yüzey ve Çözelti Reaksiyonları	64
3.3. Katalizörler	65
3.4. Kinetikleri Kontrol Eden Fiziksel Parametrelerin Etkisi	67
3.4.1. Kataliz Kütlesi	67
3.4.2. Dalga Boyu	68
3.4.3. Başlangıç Konsantrasyonu	68
3.4.4. Sıcaklık	68
3.4.5. Radyan Akı	69
3.4.6. Kuantum Verimi	69
3.4.7. Oksijen Basıncının Etkisi	70
3.5. AOP Reaktörleri	70
3.5.1. Çok Safhalı (Solar) Fotoreaktörler	71
3.6. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar	72
4. MATERYAL VE METOD	75
4.1. Deneysel Çalışma	75
4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	76
4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	76
4.2.2. UV Lamba Sistemi	77
4.2.3. Yarı İletken Fotokatalizörler	81
4.2.4. Fe ⁺³ – Z Katalizörü	81
4.2.4.1. Katalizörün Hazırlanması	81
4.2.5. Kullanılan Boyalar ve Yapıları	82
4.2.6. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	83
4.2.7. Kullanılan Diğer Cihazlar	84
4.3. Deneysel Metot	84
4.4. Analiz Metodu	85
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	89
5.1. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler	89
5.1.1. Yarı İletken Katalizör ve Lamba Tipi Seçimi	89
5.1.2. Fe ⁺³ ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizörü ve Lamba Tipi Seçimi	95
5.1.3. Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonuna Etki Eden Parametreler	97
5.2. Katalizör Konsantrasyonu	99
5.2.1. Yarı İletken Katalizör Konsantrasyonu	99
5.2.2. Fe ⁺³ ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizörü Konsantrasyonu	102
5.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu	104

5.4. Işık Şiddeti	108
5.5. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon	110
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	112
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ	126

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama	Birim
AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
BET	Yüzey Alanı	[m ² /g]
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı	[mg O ₂ /L]
CA	Kimyasal özet	[-]
Co	Boya Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C	Boyanın t Zaman Sonraki Konsantrasyonu	[mg/L]
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu	[-]
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mg O ₂ /L]
dk	Dakika	[-]
Fe ⁺³ -Z	Demir ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi	[-]
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit	[-]
k	1.Derece Hız Sabiti	[s ⁻¹ ,dk ⁻¹]
k ₁	Adsorpsiyon Katsayısı	[Lmg ⁻¹]
k ₂	Kinetik Hız Sabiti	[mgL ⁻¹ dk ⁻¹]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
Ebg	Enerji Deliği (Band Deliği)	[-]
O ₂	Oksijen Gazı	[mL/dk]
OH [•]	Hidroksil radikali	[-]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
N ₂	Azot Gazı	[ml/dk]
r	Reaksiyon Oranı	[mol/s]
RGV	Renk Giderim Verimi	[%]
T	Sıcaklık	[OC]
T	Zaman	[sn, dk, h]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOC	Toplam Organik Karbon	[mg/L]
UV	Ultraviyole	[-]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOC	Toplam Organik Karbon	[mg C/L]
λ	Dalga Boyu	[nm]
λ _{max}	Maksimum Dalga Boyu	[nm]
λ	Dalga Boyu	[nm]
VB	Değerlik Bandı	[-]
VIS	Görünür	[-]
Z	Zeolit	[-]
ZnO	Çinko Oksit	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil		Sayfa
2.1.	Karbon Zincirinde Ardışık Çift Bağlar	4
2.2.	Ortho- ve para- quinoid halka kromoforlar	4
2.3.	Naftalin	6
2.4.	1-naftol	6
2.5.	2,4-dinitronaftalin	6
2.6.	Martius Sarısı	6
2.7.	Pararozanilin (Para anilin kırmızısı)	7
2.8.	Metil Violet	8
2.9.	Kristal Violet	8
2.10.	Metil Green	9
2.11.	Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı	10
3.1.	Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler	55
3.2.	Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} oranlarında (A_{ads}) redüksiyonu ve (D_{ads})oksidasyonunun devam etme kabiliyeti olan yarıiletken partikülün yüzeyinde adsorplanan kimyasal türlerin A_{ads} ve D_{ads} sunulduğu yarıiletken küme içinde fotokimyasal ve fotofiziksel prosesler	56
3.3.	.(1) Katekol, (2) Hidrokinon, (3) p-Benzokinon, (4) Pirogallol, (5) Hidroksihidrokinon, (6) Hidroksibenzokinonu İçeren Başlıca Ara Ürünleri Gösteren Fenolün Fotokatalizleşmiş Oksidasyonu	62
3.4.	1600x’de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi	72
4.1.	Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Sürekli Fıskiye Tip Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	77
4.2.	(A) UVC, (B) UVA-B, (C) UVA-W Dalga Boyu Dağılım Spektrumları	79
4.3.	(A)-(B)-(C) UVA-W, UVA-B ve UVC lambaların UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafikleri	80
4.4.	Reactive Orange 16 Formülü ve Yapısal Özellikleri	83
4.5.	Reactive Red 180’nin Formülü ve Yapısal Özellikleri	83
4.6.	Reactive Red 180 İçin Dalga Boyu – Absorbans Eğrisi	86
4.7.	Reactive Orange 16 İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi	87
4.8.	Reactive Red 180 İçin Absorbans – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	87
4.9.	Reactive Orange 16 İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	88
5.1.	Farklı Lamba Tipinde Yarı İletken Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) UV–A White’da Katalizör Tipi Tayini; (b) UV–A Blue ’de Katalizör Tipi Tayini; (c) UV–C ve UV–C’de Katalizör Tipi Tayininin Birleşik Gösterimi	91

5.2.	Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) UV–A White’da Katalizör Tipi Tayini; (b) UV–A Blue ’de Katalizör Tipi Tayini; (c) UV–C ve UV–C’de Katalizör Tipi Tayininin Birleşik Gösterimi (Reactive Orange 16)	93
5.3.	Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16’nın Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinde Fotokatalitik Oksidasyon Verimleri	94
5.4.	Farklı Lamba Tiplerinin Fe^{+3} -Z Katalizörü ve H_2O_2 Eşliğinde Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	96
5.5.	Farklı Lamba Tiplerinin Fe^{+3} -Z ve H_2O_2 Katalizörleri Eşliğinde Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (Reactive Orange 16)	97
5.6.	Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonuna Etki Eden Parametrelerin Her Birinin Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	98
5.7.	Kataliz Yükünün Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (ZnO)	100
5.8.	Yarı İletken Kataliz Yüküne Göre 1. Derece Hız Doğruları	100
5.9.	Yarı İletken Kataliz Yüküne Göre 1. Derece Hız Sabitlerinin değişimi	101
5.10.	Kataliz Yükünün Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (Fe^{+3} -Z)	102
5.11.	Fe^{+3} -Z Katalizör Yükünün 1. Derece Hız Doğruları	103
5.12.	Fe^{+3} -Z Katalizör Yüküne Göre 1. Derece Hız Sabitlerinin değişimi	103
5.13.	Doğrudan Fe^{+3} İlavesinin Renk Giderim Vermine Etkisi	104
5.14.	Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	105
5.15.	Başlangıç Boya Konsantrasyonunun 1. Derece Hız Doğruları	106
5.16.	Başlangıç Boya Konsantrasyonuna Göre 1. Derece Hız Sabitlerinin Değişimi	107
5.17.	Işık Şiddetinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	109
5.18.	Işık Şiddetinin Değişimine Göre 1 Derece Hız Doğruları	109
5.19.	Işık Şiddetinin Hız Sabitleriyle Olan Değişimleri	110

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyar Madde Üreticileri	18
2.2.	Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri	19
2.3.	Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları	20
2.4.	Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri	21
2.5.	Tekstil atıksularının Çeşitli Teknolojiler ile Arıtım Sonuçlarının Değerlendirilmesi	25
2.6.	Bazı Oksidasyon Proseslerinin Arıtım Avantaj ve Dezavantajları	28
2.7.	Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı	31
2.8.	Tekstil Üretim ve Terbiye İşlemi Atıksularının Deşarj Değerleri	41
2.9.	Atıksu Altyapı Tesisleri Deşarj Standartları	42
2.10.	İSKİ Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Limitleri	43
3.1.	İleri Oksidasyon Prosesleri	45
3.2.	Bazı Yarı İletkenlerin pH'1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik ve İletkenlik Band Enerjileri	67
4.1.	Yarı İletken Katalizör Özellikleri	81
4.2.	Zeolit üzerine zamanla yüklenen Fe ³⁺ konsantrasyonu	82
5.1.	Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Tespit Edilen k ₁ ve k ₂ Katsayıları	108
5.2.	TOC analiz sonuçları	111

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Her geçen gün artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte yeni endüstri dalları ortaya çıkmış, mevcut endüstri dalları ise artan nüfus ile kapasitelerini arttırmıştır. Bu durum mevcut doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımını arttırmaktadır. Kullanılan bu sular kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olmasından ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanması gerektiğinden çevre bilinci ortaya çıkmıştır. Çevrenin kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesislerinin kullanılmış sularının doğal su ortamlarını kirlenmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir.

Türkiye’de endüstriyel kirlenme konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları geliştirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanunu’nda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır.

Tekstil endüstrilerinin su tüketimi fazla olmasından dolayı yüksek atıksu üretimi mevcuttur. Bu atıksuları miktar ve bileşen yönünden değışkendir. Atıkların kirlilik kaynağı liflerde mevcut olan safsızlıklar, kullanılan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyar maddelerdir. Tekstil endüstrisinde atıksular; başlıca, yıkama ve boyama işlemleri sonucunda oluşur. Tekstil endüstrisi atıksuları alkali, işlenen boyanın rengine ve debisi yüksek atıksulardır.

Tekstil atıksuları, biyolojik ve kimyasal işlemlerle istenilen standartlara indirilebilir. Renk giderilmesi için, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma teknikleri kullanılır. Renkli tekstil atıksuları, alıcı ortamlarda birikerek, suyun hem estetik

görünüşünü bozarlar, hem de ışık geçirgenliğini azalması ve çözünmüş oksijen miktarının düşmesi canlıların yok olmasına sebep olmakla beraber suyun yeniden kullanım imkânlarını da kısıtlamaktadır. Ayrıca atıksularda renk oluşturan maddelerin çoğunun kanserojen olduğu tahmin edilmektedir. Renkten dolayı oluşacak problemleri giderebilmek amacıyla gelişmiş ülkelerde renk ile ilgili standartlar uygulanmaktadır. Türkiye'deki standartlarda henüz renk parametresi yer almamaktadır.

Literatürde tekstil atıksularından renk giderilmesi ve arıtılması konusunda biyolojik oksidasyon, kimyasal çöktürme, klorlama, ozon, adsorbsiyon, kimyasal oksidasyon, membran prosesler gibi birçok proses uygulanmıştır. . Ozonlama renk gideriminde çok iyi sonuçlar vermesine rağmen, KOİ gideriminde verimi çok düşük olmaktadır. Ayrıca ozonla arıtmanın, işletme ve yatırım maliyetleri oldukça yüksektir. Aktif karbonla adsorbsiyon yöntemi uzun zamandır kullanılan bir yöntemdir. Ancak bu yöntemle de çözünür haldeki boyalar için yüksek verim elde edilirken, dispers haldeki boyalar için verim düşük kalmaktadır [1]. Yüksek renk giderimi elde edilmesi sebebiyle tekstil atıksularının arıtılmasında son yıllarda ileri oksidasyon yöntemlerinin kullanıldığını görmekteyiz.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Tekstil endüstrisinde kullanılan azo boyar maddeler, atıksular içerisinde problem teşkil etmektedir. Bu ve buna benzer boyar maddeler ile su içindeki kalıntı diğer organik maddelerin ileri oksidasyon yöntemleri ile giderilmesi en son arıtım teknolojileri arasındadır. Bu çalışmada ise ileri oksidasyon proseslerinden yararlanarak, üç değişik dalga boyundaki UV ışık etkisi altında farklı heterojen tip katalizlerin oksidasyon verimi üzerine etkisi araştırılacaktır. UV ışık dalga boyunun etkisi ve şiddeti, kataliz cinsi, boya konsantrasyonu ve reaktör kinetik performansı gibi parametreler incelenecektir.

2.BOYAR MADDELER VE ÖZELLİKLERİ

Boyar maddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisi renkli olan maddelerdir. Boyarmaddelerin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli ilk özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino ($-\text{NH}_2$), yer değiştiren amino ($-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$), hidroksil ($-\text{OH}$), metoksil ($-\text{OCH}_3$), sülfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$) ve karboksil (COOH) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda melokülün elyafa karşı affinite sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro (R.NO_2), nitrozo (N_2O), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), karbonil ($\text{C}=\text{O}$), etilenik çifte bağ ($-\text{C}=\text{C}-$), tiyokarbonil ($-\text{C}=\text{S}-$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur [2,3]

2.1. Boyar Maddelere Renk Veren Etkenler

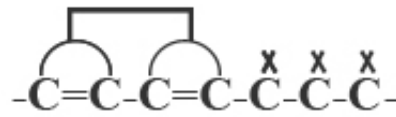
2.1.1. Kromofor

Boyalardaki renk, boya moleküllerinin yapısında var olan kromofor gruplarından ileri gelir. Tanımdan boyalar, yapıları yer değiştirmiş elektron sistemlerine sahip aril halkalarını içeren aromatik bileşiklerdir. Bunlar sahip oldukları elektron bulutlarının enerjisine bağlı olarak değişen dalga boylarının elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonundan sorumludur. Bu sebepten kromoforların yapı içinde radyasyonu absorplama yeteneği verme anlamında boyaları renkli yapmazlar. Daha doğrusu, kromoforlar boyaların yer değiştirmiş elektron bulutundaki enerjinin değişmesini sağlarlar ve bu alterasyon görünür alan dışındaki yerine içindeki radyasyonu absorbe eden bileşik ile sonuçlanır [4].

Kromoforlar yer değiştirmiş sistemlerde enerjiyi değiştirebilen atomik konfigürasyonlardır. Değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir sırayla bağlanmış atomlardan oluşurlar. Organik bileşiklerdeki çift bağlar iki tipten oluşabilir. Eğer çift bağlı atomlar bitişik değilse, onlara yalıtkan çift bağlar denir ve aynı molekülde diğer

çift bağlardan bağımsız olarak bulunur. Şayet bitişik atomlar çift bağlara sahipse, onlara ardışık (birleşmiş) çift bağlar denir ve bağların her biri diğeri ile birbirini etkiler. Çoğu kez kromofor konfigürasyonları ardışık çift bağlara sahip olan çoklu birimler olarak var olurlar ve böyle durumlarda daha etkilidirler. Bu, bağları içeren elektronların kısmi yer değiştirmesine sebep olan çift bağlar arasında etkileşimden dolayıdır. Bu durumda belirli atomlar bağları içermesine karşın elektronlar spesifik atomlardan daha büyük alan üzerine dağıtılır ve çift bağlara sahip bitişik atomları da içerir [4].

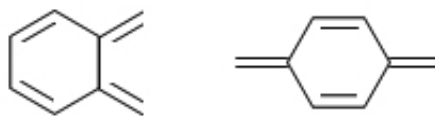
Burada anlatılmak istenen şey ardışık sistemlerin elektronlarının kısmen yer değiştirmesidir ve bu yer değiştirmiş elektronlardaki enerji asıl aromatik bileşiğin yer değiştirmiş elektronlardaki enerjisi üzerinde sitsem içindeki elektronların sayısını artırarak ve onları bir arada tutmak için etki yapabilir [4]. Aşağıdaki Şekil 2.1’de karbon zincirinde ardışık çift bağlar gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Karbon Zincirinde Ardışık Çift Bağlar [4]

Diğer yaygın kromofor nitro grup, NO_2 ’dir. Bu kromofor, bağlı iki oksijen atomlu bir nitrojendir. Bir oksijen tek bir bağ ile bağlı, diğeri çift bağ ile gösterilir. Aslında benzendeki karbon atomları gibi bu iki oksijen atomu eşit kuvvetli bağlar ile nitrojene bağlanır. Fazla elektronlar üç atom arasında yerleştirilmez [4].

Çoğu boyada quinoid halka bulunur. Kromoforların bağlanabildiği iki uçlu bir halka yapısıdır. Birleşmiş çift bağlardan oluşan kapalı bir sistem olarak düşünülmelidir. Quinoid halka konfigürasyonları çok yoğun bir şekilde renkli bileşikler üreten aşırı derecede kuvvetli kromoforlar olarak sayılır [4].



Şekil 2.2. Ortho- ve para- quinoid halka kromoforlar

Bunu özetlemek için kromoforlar yer değiştirmiş elektronları içeren atomik konfigürasyonlardır. Çoğunlukla diğer tek ve çift bağlara sahip nitrojen, karbon, oksijen ve sülfür olarak gösterilirler. Elektron bulutunu kapsayan enerji aromatik bileşiklerin aril halkalarında yer değiştirmiş elektronlara bu konfigürasyonlarda yer değiştirmiş elektronları birleştirerek değiştirilebilir. Eğer elektron bulutuna birleştirilmiş enerji değiştirilirse o durumda onu absorbe eden radyasyonun dalga boyu da değişecektir. Şayet absorbe edilen dalga boyundaki bu değişim, görünür alan içinde tümünü herhangi bir absorpsiyonuna sebep olacak yeterlilikte olursa o zaman bileşik renkli olacaktır [4].

Bilinen kromofor grupları şunlardır:

- C = C –
- C = N –
- C = O –
- N = N –
- NO₂
- Quinoid halkalar [4]

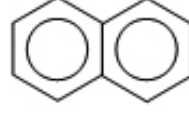
2.1.2. Auxokrom

Auxokrom kelimesi iki kökten türetilir. Ön ek auxo auxein'den gelir ve artış demektir. İkinci bölüm krom renk demektir, bu nedenle auxokrom kelimesinin esas anlamı renk arttırıcıdır. Auxokromlar daha da iyonlaşacak kabiliyetleri alıkoyan iyonlaşmayan bileşiklere bağlanan gruplardır. Bu tanımlama büyük ölçüde doğru olmasına karşın yetersizdir de [4].

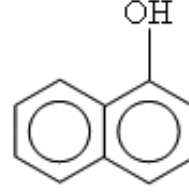
Bilinen auxokrom grupları şu şekilde gösterilmektedir:

- NH₃
- COOH
- HSO₃
- OH [4]

Bir auxokrom ile renk arttırma şu şekilde açılanabilir:

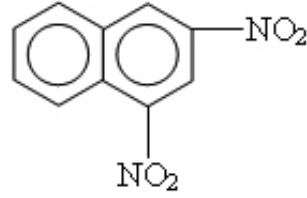


Şekil 2.3. Naftalin [4].



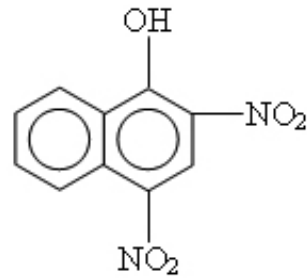
Şekil 2.4. 1-naftol

Naftaline tek bir hidroksil grubunun eklenmesi renksiz bileşik olan fakat biri iyonlaşan 1-naftolü üretir [4].



Şekil 2.5. 2,4-dinitronaftalin

Hidroksil grubu yerine kromofor olan nitro grubunu eklersek 2,4-dinitronaftalini elde ederiz. Bu kromofor ilavesi onun açık sarı olmasına neden oldu [4].



Şekil 2.6. Martius Sarısı

Hidroksil veya nitro grupları yerine hem hidroksil hem de nitro grupları eklenirse koyu sarı boya, Martius sarısını elde ederiz [4].

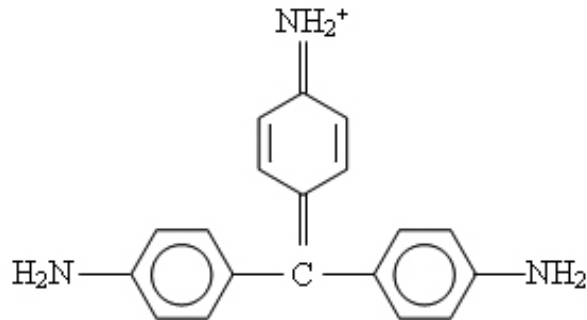
Hem auxokrom hem de kromofor eklenmesi bileşiğin maksimum absorpsiyonun çok daha güçlü değişikliği ile sonuçlanır. Hidroksil grubu auxokromun kromofor olduğunu gösteren rengi koyulaştırmalıdır [4].

Auxokromlar iki tipten oluşur. Amino grubu ve onun yerine kullanılabilen değişik biçimleri gibi pozitif yüke sahip olabilirler. Veya karboksil ve hidroksil grupları gibi negatif olarak yüklü ve sulfonik grubu olabilirler. Çoğunlukla bu sonuncu bazik boyayı asit boyaya dönüştürmek için kullanılmaktadır. Hem negatif olarak hem de pozitif olarak yüklü auxokromlar tek molekül halinde gösterilebilir [4].

2.1.3. Değiştiriciler

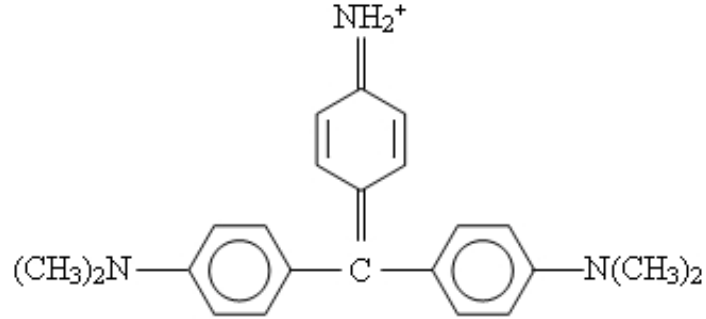
Metil veya etil grupları gibi renk değiştiriciler yer değiştirmiş elektronlardaki enerjiyi değiştirerek boyaların rengini değiştirir. Kendileri tarafından görünür aralıkta absorpsiyona sebep olacak kadar yeterli derecede bunu yapamayabilirler, fakat bu aralıkta absorpsiyon olduğunda önemli şekilde renk tonunu etkileyebilirler. Bu tür düzenli şekil vermelerde, herbiri diğerinden farklı olan bileşikler homologues (homolog) adlandırılır. Çok iyi bir örnek Metil violet (menekşe) serilerinde görülür [4].

Değiştiricilerle renk değişikliği şu şekilde açıklanabilir:



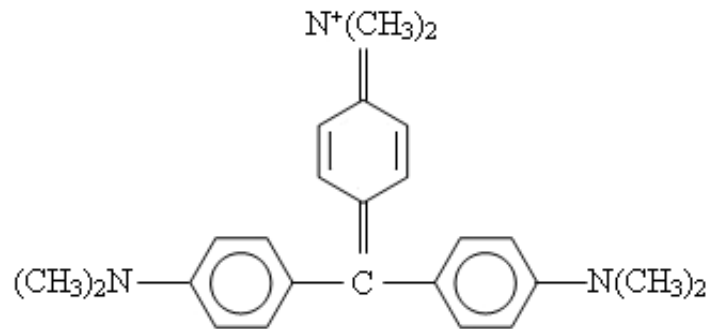
Şekil 2.7. Pararozanilin (Para anilin kırmızısı)

Herhangi bir metil grupları olmaksızın esas boya pararozanilin olarak (para anilin kırmızısı) adlandırılır ve kırmızıdır [4].



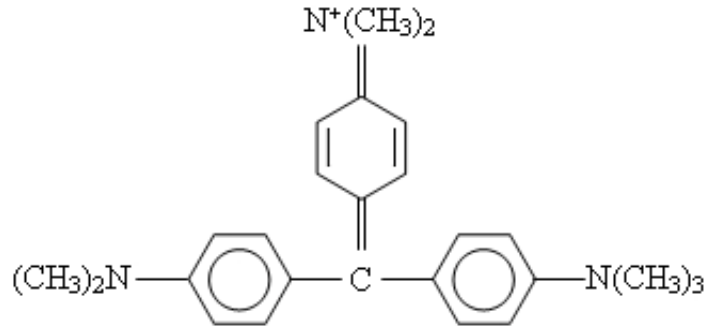
Şekil 2.8. Metil Violet

Dört metil grubu eklendiğinde kırmızımsı erguvani (menekşe moru) boya Metil violeti (Metil menekşesi) elde ederiz [4].



Şekil 2.9. Kristal Violet

Daha fazla metil grupları eklendiğinde böyle altı gruba sahip erguvani mavi boya kristal violeti elde ederiz [4].



Şekil 2.10. Metil Green

Eğer yedi metil grubu eklenirse son boya Metil green'dir [4].

2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyalar kimyasal özelliklerine ve suda çözünürlük özelliklerinden ayrı olarak boyama özelliklerine bakılarak sınıflandırılabilir. Buradan hareketle boyaların boyama özelliklerine göre sınıflandırılması şu şekilde verilebilir:

2.2.1. Reaktif Boyar Maddeler

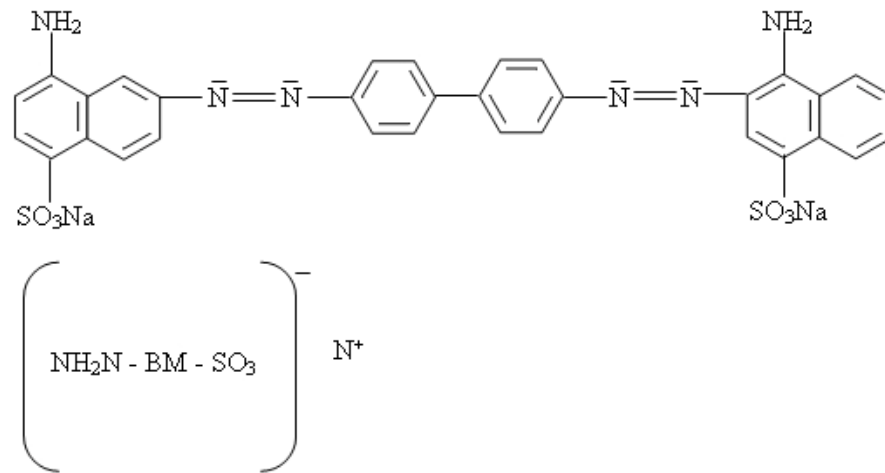
Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan bu boyar maddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlanır. Reaktif boyar maddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyar maddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılır [5].

2.2.2. Direkt Boyar Maddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Yapı bakımından pek çoğu azo boyar maddeler grubuna girer ve $(\text{boya.SO}_3)^-\text{Na}^+$ genel formülüyle ifade

edilir. Direkt boyar maddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyar maddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekir. Bu ancak boyar madde kümelerinin oluşması ile mümkündür. Boyar madde molekülleri Van der Waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyar maddeler elyafı çok küçük olan kanallara difüzlenir. Boyar madde konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere doğru hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen boyar maddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler [5]. Direkt boyar maddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kağıt, deri, ipek, naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir [6].

Bottiger tarafından 1884 yılında keşfedilen Kongo Kırmızısı (C.I. Direkt Red 28, 22120) bu sınıfın ilk üyesidir.



Şekil 2.11. Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı

Kongo kırmızısı ve bu sınıfın diğer üyeleri selülozik lifleri ön mordanlamasız boyarlar. Doğrudan doğruya boyadıkları içinde bunlara direkt boyarmaddeler denir. Bu sınıf boyarmaddeler keşfedilmeden önce bilinen boyarmaddelerin hepsi selülozik materyali alüminyum veya demir tuzları ya da buların karışımıyla mordanlandıktan sonra boyarlardı. Direkt boyarmaddelerde

mordanlamaya gerek duyulmamasının sebebi bunların liflere karşı “substantivite”lerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle bu sınıfa substantif boyarmaddeler de denir. Substantivite, boyarmaddelerin lifler tarafından absorblanma yeteneği ve absorblanan boyarmaddenin liflerden ayrılması için gösterilen direnç olarak tanımlanabilir.

2.2.3. Asit Boyar Maddeler

Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Asit boyar maddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamid (naylon) katyonik modifiye akrilik elyafı ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyar maddeler, $60 - 80^\circ\text{C}$ 'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [5].

2.2.4. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde bulunan boyar madde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf boyar madde tuzunu oluştururlar. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyar maddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar, çünkü reaktif boyar maddelerle pamuk üzerinde çok parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklıları iyi olduğundan “orlon” boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve $80 - 90^\circ\text{C}$ 'de boyama yapılır [5].

2.2.5. Sülfür Boyar Maddeler

Sülfür boyar maddeler amino ve nitro gurupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum süfit ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca

poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100°C'de) kullanılırlar [5].

2.2.6. Küpe Boyar Maddeler

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Bu boyar maddeler karbonil gurubu içerir ve suda çözünmezler. Bunlar sadece indirgeme ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır [5].

2.2.7. Mordan Boyar Maddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel guruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Değişik şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir, daha sonra da kromu indirgemek için potasyum hidrojen tartarat kullanılır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyo içinde yapıldığı zaman ise pH 6 civarına getirilerek, amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenir. En çok kullanılan ve hızlı olan, yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyama işlemidir [5].

2.2.8. Metal – Kompleks Boyar Maddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdıkları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [6].

2.2.9. Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksik grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilir, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir. Dispers boyar maddelerin elyaf içine difüzyonu oldukça yavaştır. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir. Dispers boyar maddeler poliestere, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır [6].

2.2.10. Pigment Boyar Maddeler

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Elyaf üzerine bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140 –170°C'de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilmemesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır [6].

2.2.11. Anilin Siyahı

Anilin siyahı, anilin oksitlenmesi ile elde edilir ve çözünmez bir pigmenttir. Pamuk ve poliamid elyafın boyanmasında, parlaklık şiddeti yüksek olduğu için tercih edilir. Boyama sırasında sıcaklığın düşük olması için anilin hidroklorit, sodyum klorit ve bakır sülfat içeren çözeltiden geçirilir. Daha sonra malzeme, pigmentin gelişmesi için klorit buhar akımına verilir [5].

2.2.12. Geliştirilmiş Boyar Maddeler

Bu boyalar pamuk ve poliamid elyafların boyanmasında kullanılır. Işığa dayanıklılıkları azdır ama boyanan elyafın çabuk yıkanmasından dolayı tercih edilirler. Önce boya maddesi içeren kimyasal, elyaf üzerine adsorbe edilir, daha sonra ikinci bir kimyasal geliştirici uygulanır ve kumaş yıkanır. Kullanılan bu kimyasallardan ilki elyafın boyamaya olan yatkınlığını arttırmak, ikincisi daha iyi renk sağlamak içindir. Geliştirilmiş boyaların kullanılması durumunda pH ayarı yapılması gerekir. pH'a bağlı olarak değişik tampon çözeltiler kullanılır (pH 4–5'de CH_3COOH , pH 5–5.7'de $\text{Na}(\text{CH}_3\text{-CH}_3\text{COOH})$, pH 6–6.8'de Na_2PO_4 veya NaPO_4 , pH 7'de krom asetat/ NaHCO_3). Boyama sırasında sıcaklık mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Bunun için sodyum klorür kullanılır. Bu boyar maddeler yün boyamada kullanılmazlar [5].

2.3. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Çözünür özellikleri dikkate alınarak suda çözünen, suda çözünmeyen ve substratta çözünen boyar maddeler olarak üç gruba ayrılır. Bu sınıflandırma aşağıda sunulmaktadır:

2.3.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çözünen boyalar iyonik yapılarına göre üçe ayrılır:

Suda Çözülen Anyonik Boyar Maddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik ($\text{COO}-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir.

Suda Çözünen Katyonik Boyar Maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılır.

Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranırlar.

2.3.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Tekstil endüstrisinde ve diğer endüstri kollarında kullanılan bu tip boyar maddeler çeşitli alt gruplarda sınıflandırılabilir

2.3.3. Substratta Çözünen Boyar Maddeler

Bu tip boyalar çözünürlük yapılarına ve çözündüğü ortama veya oluşturulduğu yere göre sınıflandırılır. Bunlar şu şekilde verilebilir:

Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler: Bu sınıfa giren boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyar maddeler de denilen bu boyar maddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddelerinin uygulanması bu prensibe göredir.

Polikondensasyon Boyar Maddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük

moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

Elyaf İçinde Oluşturulan Boyar Maddeler: Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyanınler bu sınıfa girer.

Pigmentler: Boyar maddelerden farklı yapıda, elyafa veya diğer substratlara karşı affinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonlar halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

2.4. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyalar kimyasal özellikleri bakımından farklı ve çeşitli bileşiklerden oluşur. Bu bileşikler göz önünde bulundurularak kimyasal yapıları açısından boyar maddeler şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Polimetin boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri

Boyar maddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinin, ftalosiyanın, kloro ve dikloro – riazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilmektedir [7].

2.4.1. Reaktif Boyar Maddeler ve Özellikleri

Reaktif boyaların başlangıç tarihi 1950 yılları olmasına karşın, geniş şekilde tüketimi 1970’lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyalar, difüzyon sistemine göre

alışan direkt boyarın aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Işık ve yıkama haslıkları bakımından kp boyar maddelerden daha düşük, direkt boyalardan daha üstündür. Kp boyar maddelerin renk gamı dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyar maddelerin tüketimi devamlı artmaktadır. Boyar maddenin kromofor gövdesini, selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir [8].

Ilımlı koşullarda çalışabilme ve parlak bir renk sağlama gibi avantajlarına bağlı olarak reaktif boyalar kullanımı en yaygın olan boyalardır. Reaktif boyalarda pek çoğu uygulama sırasında hidrolize uğradığından (rneğin selüloz ipliklerine), reaktif boyar maddelerden bazıları hidroliz reaksiyonu ile yarışarak inaktif duruma getirilirler. Bu sonuçlar sudaki sabit olmayan hidrolize boyar maddelerde geçerlidir ve fabrika çıkış atıksularındaki zengin kabul edilemeyen seviyelerini üretir (başlangıç boyanın %10–50’si). Aynı zamanda, reaktif boyalar kimyasal olarak kararlıdır ve bu yüzden geleneksel arıtma işlemleri ile arıtma yetersiz kalır [9].

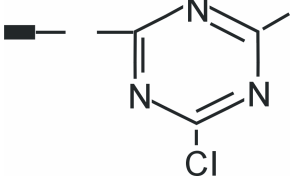
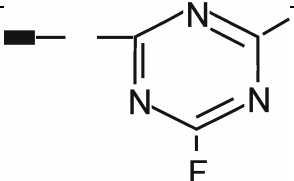
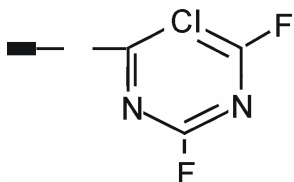
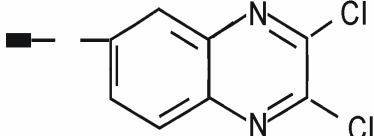
Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyalar reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar. Belli başlı reaktif gruplar ve reticileri Tablo 2.1’de verilmektedir.

Tablo 2.1. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyar Madde Üreticileri [8]

BOYA REAKTİF GRUPLARI	TİCARİ İSMİ	BOYA ÜRETİCİLERİ
DICHLOROTRIAZINE (DCT)	PROCION MX BASILEN M	BASF BASF
MONOCHLOROTRIAZINE (MCT)	CIBACRON CIBACRON E PROCION H,HE,SP BASILEN E,P DRIMAREN P SUMUFIX H	CIBA-GEIGY CIBA-GEIGY BASF BASF CLARIANT SUMITOMO
SULFATOETHYL SULFANE (VS)	REMAZOL SUMUFIX RIFAZOL KIMSOLINE	DYSTAR SUMITOMO ITOCHU KISC&KISCO
TRICHLOROPYRIMIDINE (TCP)	CIBACRON T-E DRIMAREN X	CIBA-GEIGY CLARIANT
DICHLOROQUINOXALINE (DCQ)	LEVAFIX E	DYSTAR
DIFLUOROCHLOROPYRIMIDINE (DFCP)	LEVAFIX E-A DRIMAREN K	DYSTAR CLARIANT
MONOFLOROTRIAZINE(MFT)	CIBACRON F LEVAFIX E-N	CIBA-GEIGY DYSTAR
FLOROCHLOROMETHYL PYRIMIDINE	LEVAFIX PN	DYSTAR
MONOCHLOROTRIAZINE/b- SULFATOETHYL SULFONE (SUPRA)	SUMUFIX SUPRA REMAZOL SN RIFAFIX KIMSOLINE	SUMITOMO DYSTAR ITOCHU KISC&KISCO

Reaktif tekstil boyaları boyama işlemlerinde çok fazla ve yaygın bir şekilde kullanılan boyalardır. Bu boyalar genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden ibarettir [8]. Bu özellikler Tablo 2.2’de sunulmaktadır.

Tablo 2.2. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri [8]

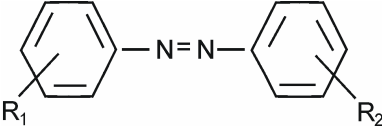
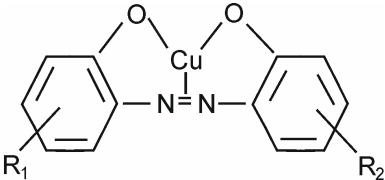
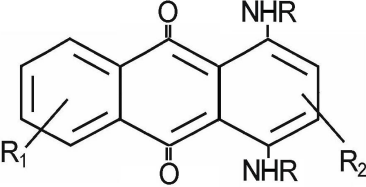
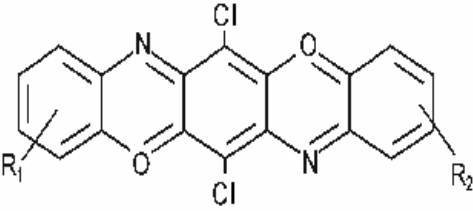
Anchor Grup	Açıklama	Özellik
Monorklortriazin (MCT) Monochlortriazine		Düşük reaktivite Serbest AOX
Monoflortriazin (MFT) Monoflortriazine		Orta–yüksek reaktivite Serbest AOX
Diflorklorprimidin (FCP) Diflorklorprimidin		Yüksek reaktivite Hidroliz olmayan AOX(Cl)
Diklorckinokzalat (DCC) Dichlorchinoxaline		Yüksek reaktivite Hidroliz olmayan AOX(Cl)
Vinilfülfon (VS) Vinylsulfone	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	Orta derecede reaktivite Serbest AOX
Kromofor Grup;  Köprü; $-$ Boya molekülünün geri kalan kısmı		

Reaktif tekstil boyalarında en fazla kullanılanı Remazol tekstil boyaları olarak piyasada bulunan DYSTAR firması tarafından üretilen boyalardır. Bu boyalar; kovalent bağ, parlak renk tonları, yüksek düzeyde renk kalıcılığı, boyama prosesinin basitliği, selülozik veya lifli maddelere boyanmasında çok yaygın bir şekilde kullanımı gibi özelliklere sahiptir [8]. Çeşitli Remazol tekstil boyaları ve özellikleri sırasıyla Tablo 2.3 ve 2.4’de [8] gösterilmektedir.

Tablo 2.3.Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları [8]

Marka Adı	CI Index	Anchor Grup	Kromofor Grup
Remazol Black A	-	VS+DCT	-
Remazol Black B 133	Black 5	VS+VS	Diazo
Remazol Black RL	Black 31	VS	Azo Cu complex
Remazol Black GF	-	VS+VS	-
Remazol Black NF	-	VS+VS	-
Remazol Deep Black N150	-	VS	-
Remazol Turquoise Blue G133	Blue 21	VS	Phthalocyanine/Cu compl.
Remazol Navy Blue GG	-	VS+VS	-
Remazol Navy Blue RGB	-	VS+VS	-
Remazol Brilliant Blue R	Blue 19	VS	-
Remazol Brilliant Blue RN	-	VS	-
Remazol Brilliant Blue BB	Blue 220	VS	Formazan Cu compl.
Remazol Brilliant Violet 5R	-	VS	-
Remazol Blue CA	-	MFT+VS	-
Remazol Red 3B	-	VS	-
Remazol Red GWF	-	VS	Azo
Remazol Red	Red 23		-
Remazol Red RB 133	Red 198	MCT+VS	-
Remazol Rot 3B (Red 3B)	-	VS	-
Remazol Brilliant Red F3B	Red 180	VS	-
Remazol Brilliant Red 3BS	-	MCT+VS	-
Remazol Red RR	-	MCT+VS	-
Remazol Red FLM	-	VS	-
Remazol Orange RR gran	-	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Orange 3R	Orange 16	VS	Azo
Remazol Orange BN	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow GL	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow 4GL	Yellow 160	VS	Azo
Remazol Golden Yellow RNL	Orange 107	VS	Azo
Remazol Yellow GR	Yellow 15	VS	-
Remazol Yellow GN	-	VS+VS	-
Remazol Yellow 3RS	Yellow 176	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Green GB	-	VS	-

Tablo 2.4. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri [8]

Anchor Grup	Açıklama	Özellik
Azo, Disazo		Sarı, turuncu, kırmızı, mavi ve koyu tonlar
Metal-Azo Kompleksi		Sarı, kahverengi, mavi, menekşe, koyu yeşil, siyah tonlar Yüksek ışık kalıcılığı Metal kompleksleri
Anthrakinon		Mavi, menekşe renkleri, parlak tonlar Yüksek ışık kalıcılığı
Cu-(Ni) Formazin		Kırmızımsı, yeşilimsi ve mavi tonlar Yüksek ışık kalıcılığı Cu, Ni metal kompleks
Triphendioxazine		Mavi, kırmızı, menekşe renkleri, parlak tonlar Yüksek ışık kalıcılığı Organik bağlı AOX
Cu ve Ni Phthalocyanine		Parlak turkuaz ve yeşil tonlar Yüksek ışık kalıcılığı Kararlı metal kompleks

2.5. Boyama Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı

Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, KOI, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe ve bazende yüksek alkaliniteye sahiptirler. Boyama atıksularının en kötü tarafı kuvvetli renklerdir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir, çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama proseslerinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksunun KOI içeriğinin sıklıkla inip-çıkmasına neden olur [10].

Büyük pH salınımları boyahane atıksularının bir olumsuz özelliğidir. pH değişikliğinin asıl nedeni boyama prosesinde değişik türlerde boyar maddelerin kullanılmasıdır. Atıksuyun pH değeri 2-12 arasında değişebilir. Böyle büyük pH değişimi, kimyasal arıtma prosesleri veya aktif çamur proseslerinin sınırlandırılmış pH toleransları dolayısıyla sıkıntı yaratır. Bu nedenle boyama atıksuyu proseslerinde kısmen uygun pH ayarlaması gerekli olmaktadır.

Boyama atıksularının sıcaklığı anormal yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90°C' nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının 40°C'ye varan sıcaklıkları, bu sıcak durulama sularına mal edilebilir. Yine boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar bu suların iletkenliğini arttırmaktadır. Boyama atıksuları kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atıksuları bu yapılarıyla atıksu arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH'da sıcaklıkta, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bir çok boya çeşidi, biyolojik ayrışmaya dayanıklı olarak geliştirildiğinden tekstil atıksularından biyolojik yöntemlerle giderimi sağlanamamıştır. Böylece renk giderimi tekstil atıksularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biri olmuştur [11].

Atıksuların karakteri elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOI₅, KOI, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Bunların dışında özellikle kullanılan boya ve diğer kimyasal maddelere bağlı olarak hem organik nitelikli hem de ağır metal olarak çok sayıda mikrokirletici atıksularda bulunmaktadır [12].

Tekstil atıksularında, tesis içindeki proseslerde kullanılan boyalar, sodyum karbonat, sodyum klorit, sabun, sodyum sülfid, alkol, pigment gibi çeşitli kimyasallar ve doğal elyaftan dolayı katı madde miktarı oldukça yüksektir.

Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzel aktif madde içeren boyarmaddeler ve beraberinde kullanılan yağlar ve doğal elyaflardır. Özellikle yünün işlenmesi sırasında, elyafı kayganlaştırmak ve ipliklerin birbirine yapışmasını önlemek için çeşitli yağlar kullanılmaktadır. Bu amaçla zeytin ve yerfıstığı birinci sınıf yünler için, olein yağı ise ikinci kalite yünler için kullanılmaktadır. Pamuklu tekstil endüstrisinde yağ ve gres düşüktür, ama yünlü tekstilde oldukça yüksektir. Tekstil endüstrisi atıksularında yağ ve gres konsantrasyonu 12-6000mg/L arasında değişmektedir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan kükürtlü boyalar ve sodyum sülfat, sodyum sülfid, sodyum hidro sülfid gibi kükürtlü kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil atıksularında bu tür bileşiklerin oranı oldukça yüksektir. Tekstil atıksularındaki sülfatın kaynağı, boyama esnasında kullanılan sodyum sülfattır. Sülfid ise çeşitli birimlerde klorun deklorine edilmesinde kullanılır. Sülfür kaynağı ise kükürtlü boya banyolarıdır. Bu banyolarda kükürtlü boyarmaddelerin yanı sıra boyarmaddesinin yaklaşık yarısına kadar kullanılan sodyum sülfür çözücüsü de atıksu konsantrasyonunu arttırmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları boya banyolarından gelen yüksek oranda boyar madde ve boyamaya yardımcı kimyasallar içerirler. Tekstil atıksuları biyolojik olarak ayrışabilmektedir, fakat özellikle boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler (kromatlar, sülfürler, hidrojen peroksit gibi) bazen biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olabilir, mikroorganizmalara tesir ederek biyolojik sistemin çökmesine neden olabilirler. Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli sular alıcı ortamlarda hem estetik bozukluğa neden olmakta hem de ışık geçirgenliğini engelleyerek biyolojik

aktiviteleri azaltmaktadır. Boya moleküllerine, boyanacak elyafın veya kumaşın türüne göre ve boyama işleminin özelliğine göre yardımcı maddelerin ilave edilmesi arıtma işlemini zorlaştırmaktadır. Bu maddeler, birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Bazı prosesler ile tekstil atıksularının arıtım avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Tablo 2.5.).

Tablo 2.5. Tekstil Atıksularının Çeşitli Teknolojiler ile Arıtım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Proses	Kademe	Durum	Performans	Sınırlamalar
Fenton Oksidasyonu	Ön Arıtma	Güney Afrika'da bir çok tam ölçülü kurumlarda	Full renk giderme, düşük sermaye ve işletme maliyeti	
Elektroliz	Ön Arıtma	Pilot ölçülü	Full renk giderme, ucuz	Köpüklenme ve elektrot ömürleri
Köpük Flotasyonu (Yüzdürme)	Ön Arıtma	Laboratuvar Ölçülü	%90 renk giderir ve %40 COD ucuz	
Filtrasyon	Asıl veya Ara Arıtma	Güney Afrika'da geniş ölçüde kullanılmakta	Yüksek performans; su, tuzların ve sıcaklığın yeniden kullanımı	Aktarma ve toplama
Biodegradation Mayalanmış Çamur	Asıl Arıtma	Genellikle kullanılır	COD ve N giderir	COD, N, Renk ve sörfektans yüksek miktarda arda kalır
Sıralı anaerobik aerobik	Asıl Arıtma	Çok az çalışmada	Daha iyi COD, renk ve zehirleyici giderimi	Renk ve COD yüksek miktarda arda kalır
Sabitlenmiş yatak	Asıl Arıtma	Çin'de bazı pilot denemelerde	Daha iyi COD, renk giderimi	
Fungi / H ₂ O ₂	Asıl Arıtma	Laboratuvar ölçülü	Full renk giderme	
Koagülasyon Flokülasyon	Ön Asıl veya Ara Arıtma	Geniş ölçüde kullanılır	Full renk giderimi, suyun yeniden kullanımı	Her zaman tesirli olmaz, çamur toplama
O ₃	Asıl Arıtma	Full ölçülü	Full renk giderimi, suyun yeniden kullanımı	Pahalı; aldehitler oluşur
Sorpsiyon (karbon,kil,biokütle)	İlk veya ara Arıtma	Laboratuvar veya full ölçülü, sorbant tipine bağlı	Yeni sorbantlar tesirli ve ucuz: suyun yeniden kullanımı	Toplama ve yenilenme yüksek maliyet
Fotokataliz	Asıl Arıtma	Pilot ölçülü	Tamama yakın bir renk giderimi, zehirlenmeme	Sadece son cilalama adımı gibi

2.5.1. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretim Atıksularının Özellikleri

Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının en önemli kirlilik parametreleri; COD, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ ve gres, sülfürler, AKM ve alkalinitedir. Ortamala büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için , nişastalı atıklar toplam atıksu hacminin %16'sını, BOI'nin %53'ünü, toplam katıların %36'sını ve alkalinitenin ise %6'sını teşkil etmektedir. Kostik soda; toplam atıksu hacminin %19'unu, BOI'nin %37'sini, toplam katıların %43'ünü ve toplam alkalinitenin ise %60'ını oluşturmaktadır. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları; kompozit atık hacminin %65'ini, BOI'nin %10'unu, toplam katı maddenin %2'sini ve toplam alkalinitenin ise %34'ünü oluşturmaktadır.

Yün atıksularında, saman, diken, pıtrık, kum, toprak, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H₂S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yapak yıkama atıkları; kum ve toprak, pıtrık, yün gresi ve organik asitler içerir. Bu atıklar kahverengi ve bulanıktır. Gres emülsiyonları ve diğer organik bileşikler içerir. Çıkış suyundaki gres miktarı 25g/L gibi yüksek değerlerde olabilir.

Kuvvetli alkalidirler, yüksek miktarda organik bileşik ve AKM içerirler. Diğer proseslerden gelen atıklar; boyaları, solventleri, asitleri içerirler. Bileşimleri ve konsantrasyonları, kullanılan kimyasal maddelere ve hammaddenin saflığına bağlıdır. Boya atıklarında krom, meta kromel asit ve sülfür boyaları bulunabilir. Yünlü tekstil atıksularının genel özellikleri ise; yüksek asidite, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağlar içermeleridir.

2.5.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil atıksuları ve boya çözeltilerinin arıtımının fizikokimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal, UV oksidasyon ve membran prosesler gibi ileri teknolojiler ile arıtılmaktadır. Tekstil atıksularının arıtım prosesleri aşağıda özetlenmiştir:

2.5.2.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu

Tekstil boyama işlemlerinde farklı özellik ve kimyaal yapıda boyar maddeler kullanılmaktadır. Bunun sonucunda da çok kompleks ve biyolojik ayrışabilirliği zor atıksular ortaya çıkmaktadır. Tekstil atıksularının arıtımında biyoproses olarak en yaygın aktif çamur kullanılmakta olup, arıtmadan çıkan sularda renk problemi oluşmaktadır. Diğer bir ifadeyle renk giderimi oldukça düşüktür[13].

Son zamanlarda, teksil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyar maddelerin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesinden ibarettir. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atıksularının arıtımındaki en uygun sistemlerdir.

Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında ise renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek bir tekstil atıksuyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltabilmektedir. Ayrıca anaerobik arıtımda oluşan H_2S gazı diğer önemli bir problemdir. Tekstil atıksularının anaerobik arıtımında azo boyar maddelerinin parçalanması sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir [14].

Anaerobik arıtma işlemlerinin azo boyası içeren karışımlardan renk giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, orjinal atığın anaerobik arıtımında 5 gün içerisindeki COD değerinde %58 bir azalma gözlemlendiği tespit edilmiştir. Hazırlanan sentetik numunelerde ise boya miktarı arttıkça %COD gideriminin azaldığı görülmüştür. Renk parametrelerinde kısa sürede meydana gelen değişim azo çift bağlarının anaerobik arıtımı esnasında oluştuğu sonucuna varılmıştır [15].

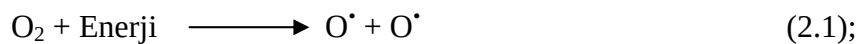
2.5.2.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır. Bu proseslerden bazılarının avantaj ve dezavantajları Tablo 2.6’ de verilmiştir. Kimyasal oksidasyon prosesleri ile yapılmış çalışmalar ise Tablo 2.7’ de verilmiştir [16, 17, 18, 19, 20]. Bu proseslerde amaç boyar maddelerle oluşan toksik bileşiklerin oksitlenerek biyolojik olarak parçalanabilir şekle dönüştürülmesidir. Bu amaçla oksidant olarak ozon (O₃), klor (Cl₂), hidrojen peroksit (H₂O₂), potasyum permanganat (KMnO₄) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Tablo 2.6. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Arıtım Avantaj ve Dezavantajları

Arıtım Prosesi	Avantaj	Dezavantaj
Fenton	Ekipman basit ve kolaylığı COD’nin azaltılması (Reaktif boyalar dışında)	Çamur oluşumu. Uzun reaksiyon süresi Tuz Oluşumu Tehlikeli Atıkları
Fenton çamur geri kazanım Sistemi (FSR)	Ekipman basit ve kolaylığı (Reaktif boyalar dışında)	Tuz Oluşumu Gaz Oluşumu (H ₂ O ₂ elektroliz esnasında)
UV / H ₂ O	Çamur oluşur, tuz oluşur. İşletme kolaylığı ve güvenlik. Kısa reaksiyon süresi COD azalması	Tüm boyalara uygulanmaz SS partiküllerinin ayrılması gerekir
O ₃ / H ₂ O ₂	Çamur ve tuz oluşmuyor. Kısa reaksiyon süresi. Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süresi	Tüm boyalara uygulanmaz Toksik, tehlikeli ve problemlili kontrol COD azaltılmaz

Ozon: Ozon (O₃) oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendisine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girerek ozonun oluşumunu sağlamaktadır.





Ozon, organik maddeleri kuvvetli oksitleyici özelliğe sahiptir. Bu özelliğinden dolayı ozon içme sularında tat ve koku giderimi, atıksularda ise organik maddeler, renk ve toksik bileşiklerin giderilmesinde kullanılır. Dispers tekstil boyaları dışındaki tüm boyaların ozonlama ile gideriminde yüksek arıtım verimleri elde edilmektedir. Tekstil endüstrisinde çok fazla atıksu oluşmakta olup, ozon ile tekstil atıksularının arıtım maliyetinin yüksek olması bu işlemin en önemli dezavantajıdır. Bir diğer dezavantaj ise, boyar maddelerin ozonlanması sonucu oluşan parçalanma ürünlerinin su ekosistemindeki flora ve fauna üzerine toksik etkisinin gözlenmesidir. Bazı boyar maddeler ozonla hemen reaksiyona girmektedir. Emtal içeren ve antrakinon boyarmaddeler ise ozonla parçalanmaya direnç göstermektedir. Bir çok boyar madde kükürt ve klor içermekte olup, toksik parçalanma ürünleri açığa çıkabilmektedir.

Namoodri ve Perkins tarafından dispers boyar maddelerden ozonlama ile renk giderim çalışmaları yapılmış olup; Disperse Red 13 ve Blue için 40 saniyede; Red 60 ve Orange için ise 60 saniyede renk giderimi gerçekleşmiştir. 1 dakikada %70'lik renk giderimi ve geri kalan kısmı ise 3 dakikada giderildiğini tespit etmişlerdir. 0.02 g/l Disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 mg/l, Red 60 ve Orange 3 240mg/l ozon tükettiğinde %100 renk giderimi sağlandığı sonucuna varılmıştır [21].

Klor: Klor hem dezenfektan hem de oksidant özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitlemektedir. Sonuçta daha klorlu organik bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan oksitan klor bileşikleri $\text{Cl}_2(\text{g})$, NaOCl ve ClO_2 'dir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde $\text{Cl}_2(\text{g})$ ve NaOCl yaygın olarak kullanılmaktadır. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir:



Bu yöntemle bir çok boyar maddenin rengi giderilebilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı ortamlarda bazı olumsuz etkileri de söz konusudur.

Tablo 2.7. Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı

Boya		Renk Giderim Metodu								
		Fenton Reaktifi		H ₂ O ₂ / UV		H ₂ O ₂ / O ₃		NaOCl		Kaynak
C.I. Numarası	Kimyasal Sınıfı	Renk Giderimi (%)Kireç Sütü*	Renk Giderimi (%)NaOH*	Renk Giderimi (%)	Zaman Dakika	Renk Giderimi (%)	Zaman Gün	DOC Giderimi (%)	Zaman Gün	No
Acid Yellow 17	Monoazo	-	-	98,20	40	-	-	-	-	22
Acid Yellow 23	Monoazo	-	100	30	-	-	-	-	-	22
Acid Yellow 151	Azo	-	-	-	-	-	90	-	-	23
Orange 7	Monoazo	-	-	-	-	-	-	30	-	23
Orange 10	Monoazo	-	-	-	-	-	-	100	15	22
Red 1	Monoazo	-	-	100	60	-	-	-	-	22-23
Red 14	Monoazo	-	-	99,9	30	-	-	100	15	22
Red 18	Monoazo	-	-	100	60	-	-	-	-	22
Red 138	Monoazo	-	-	99,1	40	-	-	-	-	23
Red 151	Disazo	-	-	-	-	-	-	100	15	23
Red 219	-	100	100	-	-	100	5	100	15	24
Violet 43	Anthraquinone	-	-	-	-	-	-	-	-	23
Blue 25	Anthraquinone	-	-	-	-	-	-	95	5	23
Blue 186	Monoazo	88	96,5	80	10	85	1	100	30	24-25
Black 1	Disazo	-	-	89,9	60	-	-	-	-	22
Black 60	Nonoazo	-	-	-	-	-	-	-	-	23
Direct Yellow 4	Disazo	-	-	83,2	60	-	-	60	30	22
Direct Yellow 44	Disazo	-	-	-	-	100	0,5	-	-	23
Direct Yellow 50	Disazo	-	-	-	-	100	0,5	-	-	23
Red 23	Disazo	-	-	-	-	100	0,5	-	-	23
Red 26	Disazo	-	-	-	-	100	0,5	-	-	23
*direct red 5b	-	97,5	99,5	-	-	99	45	-	-	24-25

Tablo 2.7. Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devam)

Boya		Renk Giderim Metodu								
		Fenton Reaktifi		H ₂ O ₂ / UV		H ₂ O ₂ / O ₃		NaOCl		Kaynak
C.I. Numarası	Kimyasal Sınıfı	Renk Giderimi (%)Kireç Sütü*	Renk Giderimi (%) NaOH*	Renk Giderimi (%)	Zaman Dakika	Renk Giderimi (%)	Zaman Gün	DOC Giderimi (%)	Zaman Gün	No
Direct Blue 1	Disazo	-	-	-	-	100	0,5	-	-	23
Direct Blue 25	Disazo	-	-	-	-	100	0,5	-	-	23
Direct Blue 71	Trisazo	94,33	88	98,5	3	90	7	-	-	24
Dispers Yellow 3	Monoazo	-	-	-	-	95	1	-	-	23
Dispers Yellow 64	Quinoline	-	-	-	-	100	4,5	-	-	23
Red 13	Monoazo	-	-	-	-	100	0,7	-	-	23
Red 60	Anthraquinone	-	-	-	-	100	1	-	-	23
Red 279	Monoazo	95,5	100	-	-	99	98	-	-	24
Blue 60	Anthraquinone	-	-	-	-	100	0,7	-	-	23
*Palanil Blue 3RT	-	0,5	-	96	10	90	31	-	-	24-25
Sulphur disperse syesh	-	-	-	-	-	98	30	-	-	26
*Helizarin Red GR	-	100	100	-	-	-	-	-	-	24
*Helizarin Red BGT	-	95,9	97,4	-	-	-	-	-	-	24
Reactive Yellow 37	Monoazo	-	-	85	8	93	4	-	-	24-25
ReactiveYellow 125	Azo	-	-	96	8	98	2,5	-	-	24-25
ReactiveYellow145	-	-	-	-	-	100	7	-	-	24

Tablo2.7. Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devam)

Boya		Renk Giderim Metodu								
		Fenton Reaktifi		H ₂ O ₂ / UV		H ₂ O ₂ / O ₃		NaOCl		Kaynak
C.I. Numarası	Kimyasal Sınıfı	Renk Giderimi (%)Kireç Sütü*	Renk Giderimi (%) NaOH*	Renk Giderimi (%)	Zaman Dakika	Renk Giderimi (%)	Zaman Gün	DOC Giderimi(%)	Zaman Gün	No
*Remazol Yellow RN	-	-	-	85	8	93	4	-	-	24-25
Reactive Red 35	Monoazo	100	100	100	8	99	4,5	-	-	2425
Reactive Red 195	-	-	-	100	60	100	6	-	-	2-25
Blue 21	Phtalocyanine	-	-	95	150	-	-	-	-	2
Blue 27	Anthraquinone	94,8	67,1	100	5	94	0,9	-	-	24-25
Blue 221	-	-	-	-	-	100	9	-	-	23
Green 13	Phtalocyanine	-	-	93	8	98	4	-	-	24-25
Reactive dyesc	-	-	-	-	-	100	1	-	-	26
*IndanshrenScarlet	-	51,8	49,9	-	-	-	-	-	-	26
Vat Blue 14	Anthraquinone	83,5	63,6	15,5	10	-	-	-	-	24-25
Vat dyesd	-	-	-	-	-	50	30	-	-	26
Azoic dyese	-	-	-	-	-	87	30	-	-	26

Klordioksit (ClO₂): klordan daha az etkili olup, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Buna ek olarak bazı boya grupları üzerine ise hiçbir etkisi bulunmamaktadır. Ancak klordioksit reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyarmaddeler üzerinde oldukça etkilidir. Son renk giderme prosesi olarak kullanılabilir.

Hidroje Peroksit: Hidrojen peroksit (H₂O₂) normal şartlar altında oldukça etkisizdir. Fakat asidik ortamda demir (II) ile fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi ortamda hidroksil radikallerini oluşturmakta olup, bu radikaller boyar maddelerin rengini gidermektedir. Fenton reaktifi hem çözünür hem de çözünmeyen boyar maddelerin rengini gidermede oldukça etkilidir. Oluşan reaksiyon sonucunda kimyasal oksijen giderimi de sağlanmaktadır. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise, her m³ atıksu için 4\$'lık yüksek işletme maliyetidir.

Acid Res 337 ile hazırlanan sentetik boya ve Acid Red 151'in kullanıldığı boya atıksuyundan fenton prosesi ile renk ve COD giderme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda sentetik numune için renk giderme verimi %96, COD giderme verimi 290 mg/l'den 55mg/l düşürülerek %81 olarak gerçekleşmiştir. Atıksuda ise renk giderme verimi %91, COD giderme verimi 2380 mg/l'den 650 mg/l düşürülerek %73 olarak gerçekleşmiştir [22].

2.5.2.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme ile Arıtımı

Kimyasal indirgeme tekstil atıksularının ön arıtımında kullanılan yöntemlerden biridir. Azo boyarmaddeler çift azo bağının parçalanması ilse aromatik aminlere çevrilebilir. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyar maddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Pek çok azo boyar madde için kimyaal indirgeme oldukça etkilidir. Bundan dolayı en yaygın kullanılan kimyasal indirgeyici kimyasal madde sodyum hiposülfittir. Yaygın olarak kullanılan diğer indirgeyiciler ise; thioüre dioksit (formamidin sülfirik asit), sodyum borhidit, sodyum formaldehit, sülfö oksalat ve SnCl₂'dir [14].

2.5.2.4. Tekstil Atıksularının Membran Proseslerle Arıtımı

Membran sistemleri tekstil atıksularından boyar maddeleri uzaklaştırmada kullanılmaktadır. Arıtmada çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Başlıca membran sistemleri; ters osmoz, ultrafiltrasyon, elektrodializdir. Bu teknolojiler 1980'lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaya başlanmıştır. Geri kazanım açısından membran proseslerin kullanımı ileriki yıllarda artacak gibi görünmektedir. Membran sistemlerin en önemli problemi membranlarda biriken maddelerin uzaklaştırılmasıdır.

Ultrafiltrasyon prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı ile yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler, mikroorganizmalar ve askıda maddeler atıksudan ayrılmaktadır. Ayrılan bu maddelerin gözenek çapı 0,001 – 0,10 μm arasındadır. Membranlar düşük enerji ve basınçta, pH 1-13 aralığında kullanılabilmektedir. Bu proseslerde %95'e varan verimler elde edilebilmektedir.

Nanofiltrasyon membranları kullanılarak tekstil boya atıksularından, renk, COD ve iletkenlik giderme çalışmalarında verim her üç parametre için %96'nın üzerinde gerçekleşmiştir. Besleme suyu COD değeri 400-720 mg/l arasında ve süzüntü COD'si ise mg/l' nin altındadır. %80 geri kazanım sağlandığında renk 500 Pt-Co birim değerinden 20 Pt-Co birim değerine düşmüştür. Renk, COD ve iletkenlikteki bu kayda değer düşüş, süzüntü suyunun boya banyoları ve diğer proseslerde yeniden kullanımın mümkün olduğunu göstermiştir [23].

2.5.2.5. Tekstil Atıksularının Ters Osmoz ve Elektrodializ ile Arıtımı

Gözenek çapı 0,001 μm küçük olan maddelerin ayırımı sağlanmaktadır. Enerji tüketimi ve basıncın yüksek olmasının yanı sıra maksimum 45°C'de çalışan ters osmoz membran sistemleri ile maddelerin ayırımı (tuz dahil) gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak, atıksuyun yaklaşık %95'i tekrar prosese geri döndürülebilmektedir. Ters osmoz membranların en önemli problemi ise, yüksek sıcaklıklara ve oksidantlara karşı dayanıklılığının sınırlı olmasıdır.

Tekstil atıksularının arıtımında kullanılan diğer bir ayırma prosesi elektrodializdir. Bu proseslerde en önemli parametre kullanılan mambranların özelliğidir. Bu membranlar anyonik ve katyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Atıksulardan ayrılması istenen bileşikler moleküller yüklerine göre membranlarda tutulmaktadır. Anyonik membranlar anyonların geçmesine müsaade ederken katyonları tutmaktadır. Katyonik membranlar ise katyonların geçmesine izin verirken anyonların tutulmasını sağlayarak ayırma işlemi sağlamaktadır. Boyama prosesi atıksularının ters osmoz ile arıtılması için yapılan çalışmada, poliakrilik-zikronyum oksitten yapılmış tüp şeklindeki membran kullanıldığında boya pigmentlerinde %97 azalma ve %95 geri kazanım sağlanmıştır [24]. Sonuç olarak; ters osmoz prosesi ile tekstil sanayi atıksularında %90 geri kazanım sağlanmaktadır.

2.5.2.6. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Adsorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH'a, sıcaklığa, adsorbantın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın kullanılan adsorbant aktif karbondur. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirlenmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenerasyonunun zor olması yeni adsorbant maddelerinin denenmesini gündeme getirmiştir. Bu amaçla silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz adsorbantlar kullanılmıştır [14].

2.5.2.7. Tekstil Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı

Suya kimyasal maddeler ilave edilerek (koagülantlar) çökelme özellikleri iyi olmayan çok ince süspanse madde veya kolloidlerin daha iyi çökebilen yapılara dönüştürülmesi işlemi kimyasal koagülasyon olarak bilinmektedir. Bu işlem kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel öift tabakanın bastırılması ile elde edilen bir elektriksel denge stabilizasyonudur. Teorik olarak tanımlanırsa, koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Bu olaya destabilizasyon adı verilmektedir. Flokülasyon ise stabilliği bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir [25].

Bu işlemler için kullanılan en yaygın kimyasal koagülantlar alüminyum ve demir tuzlarıdır. Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler, boyar maddelerin artık kimyasal koagülantlar ile uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olmamakla birlikte oluşan flokların zayıf yapıda yumaklar oluşturmakta ve flokülant ilavesi bile çökelme verimini pek arttırmamaktadır. Bu bakımdan yukarıda bahsedilen tiplerdeki boyar maddelerin koagülasyon-flokülasyon işlemi ile uzaklaştırılmasında pek iyi sonuç alınamamaktadır.

Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmaktadır. Bundan dolayı da son derece kolay çökme olup buna bağlı olarak da renk giderimi oldukça yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon-flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur [14].

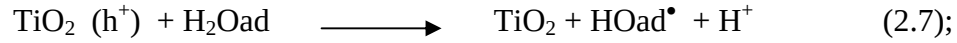
Pamuklu ve sentetik kumaş üretimi yapan bir tekstil fabrikası atıksuyu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ koagülantları ve koagülasyona yardımcı olması için anyonik polielektrolitlerin kullanıldığı kimyasal çöktürme işlemi ile arıtmaya çalışılmıştır. 600 mg/l COD, 128 NTU türbiditeye sahip olan atıksudan çalışmalar sonucunda %70 COD, %99 türbidite giderimi gerçekleştirilmiştir [5].

2.5.2.8. Fotokatalitik Oksidasyon

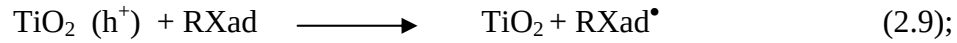
Fotokatalitik prosesler katalizör olarak yarı iletken metal oksit ve oksidan olarak oksijeni kullanmaktadır. Sadece kristal şeklinde TiO_2 kararlılık, iyi performans ve düşük maliyet gibi çoğu kazanç vasıflarına sahip görünmesine rağmen şimdiye kadar çoğu katalizör test edildi. Fotokatalitik proseste başlangıç olay, elektron – delik çiftlerinin oluşumu ile radyasyonun absorpsiyonudur [26].



Delikler adsorbe edilen H_2O veya HO^- 'yu reaktif $OH^\bullet$ radikallerini oksitleme yeteneğine sahip olduğu için oluşan elektronların önemli redüksiyon kuvveti onları bazı metallere ve süper oksit radikal iyon $O_2^{\bullet-}$ 'nin oluşumu ile çözünmüş oksijene indirgemeye olanak tanır [26].



Partikül yüzeyi üzerine adsorbe edilen H_2O ve HO^- 'nin yüksek konsantrasyonlarından dolayı oksidasyon parçalanma proseslerinde bu reaksiyonların büyük önemi vardır. Bazı adsorbe edilen ürün elektron transferi ile direkt olarak oksitlenebilir [26].



Ne yazık ki, elektron delik çiftlerinin önemli bir bölümü indirgen kuantum verimi yüzünden tekrar birleşmektedir. Fotokatalize ayrılan çalışmaların çoğunda solar spektrumun dalga boylarının olası işletmesi vurgulanmaktadır. Fakat TiO_2 'nin absorpsiyon spektrumu arasında üst üste bindirme ve zeminde güneşten daha zayıf olduğu için bu sadece kısmen doğrudur [26].

Daha geniş absorpsiyon spektrumu ile değiştirilmiş ve daha yüksek kuantum verimi ile karakterize edilen TiO_2 elde etmek için dünya çapında yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Fotokataliz proseslerinin araştırmasına büyük çabalar ayrılmasına rağmen endüstriyel ölçekte gösterge olmayanlar uygulamalı literatürde bulunmaktadır [26].

2.6. Tekstil Atıksularının Özellikleri

Atıksuların karakteri elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOI5, KOI, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Bunların dışında tekstil

endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir. Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [4].

Çıkış sularının kimyasal özellikleri ve debisi günlük ve mevsimsel olarak değişir. Boya prosesleri, boyanın özelliği, boyamada kullanılan kimyasallar kullanılan materyallerin özelliğine bağlı olarak değişir. Genellikle boyalı atık sular alkali özelliktedir. Aynı zamanda çıkış suları oldukça iyoniktir ve ağır metalleri içerir. Kontrolsüz deşarj edilen boya atık suları, renk, oksijenin azalması, toksisite ve bioakümüilasyon olarak kirlilik yaratır. Tekstil atık sularının arıtılmasında kısıtlayıcı faktör atık suyun deşarj standartlarıdır.

Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, KOI, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptir. Boyama atık sularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atık sularının rengi mavi, mor, siyah, kahverengi ve kırmızı'dan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterir.

Boyama atıksularının sıcaklığı çok yüksektir. Boyama prosesi sırasında 90°C'nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Boyama atık suları kullanılan kimyasallar ve boyar maddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atık suları bu yapılarıyla atık su arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemler arasında çamurda kabarma, renkte süreklilik, ağır metallerde pH'ta, sıcaklıkta aşırılık sayılabilir.

2.7. Tekstil Endüstrisi Atıksu Deşarj Standartları

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında sınırlayıcı faktör atıksuyun deşarj standartlarıdır. 19919 sayılı Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde verilen tekstil atıksularının alıcı ortama deşarj standartları incelendiğinde BOI_5 , KOI, toplam askıda katı madde, amonyum azotu, serbest klor, sülfür, sulfit, toplam krom, yağ ve gres, pH, fenol, ZSF parametreleri açısından bir kısıtlama görülür. Renk atık su deşarjında mevcut standartlara göre kısıtlayıcı bir parameter olmamakla birlikte, ışığı absorbe ettiği ve alıcı ortamda ışığın geçişini engellediği için zararlıdır. Rengin bilinen önemli etkisi estetiği bozmasıdır [6]. Su kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde sektör bazında çeşitli tekstil endüstrileri için alıcı ortama deşarj standartları Tablo 2.8.' de verilmiştir. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında ön görülen deşarj standartları Tablo 2.9.' da verilmiştir.

İSKİ kanalizasyon şebekelerine atıksularını veren tesisler için, İSKİ'nin sağlanmasını istediği deşarj standartları yönetmeliği genel yaklaşımlar ve teknik açıdan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği ile uyum sağlamakta olup, deşarj kriterleri ve arıtma zorunluluğu gibi temel kavramlarda ayrılmaktadır. İSKİ Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği'nde bir kirletici kaynağın kanalizasyon şebekesine atıksu vermesi durumunda sağlaması gereken deşarj limitleri Tablo 2.10' da verilmiştir.

Tablo 2.9. Atıksu Altyapı Tesisleri Deşarj Standartları

Parametre	Tam Arıtma Altyapı tesislerine Deşarj, mg/l	Derin Deniz Deşarjı ile Altyapı tesislerine Deşarj, mg/l
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
AKM	500	350
Yağ ve Gres	250	50
Petrol Kökenli Yağlar	50	10
COD	4000	600
Sülfat	1000	1000
Toplam Sülfür	2	2
Fenol	20	10
Serbest Klor	5	5
Toplam Azot	(a)	40
Toplam Fosfor	(a)	10
Arsenik (As)	3	10
Toplam Siyanür	10	10
Toplam Kurşun (Pb)	3	3
Toplam Kadmiyum (Cd)	2	2
Toplam Krom (Cr)	5	5
Toplam Civa (Hg)	0.2	0.2
Toplam Bakır (Cu)	2	2
Toplam Nikel (Ni)	5	5
Toplam Çinko (Zn)	10	10
Toplam Kalay (Sn)	5	5
Cl ⁻ (Klorür)	1000	-
Yüzey Aktif Maddeler	Biyolojik Olarak Parçalanabilir Olmalı	

(a) Bu parametrelere atıksu değerlendirmesinde bakılmayacaktır.

Tablo 2.10. İSKİ Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Limitleri

Parametre	İzin Verilebilir Maksimum Değer (mg/l)
Sıcaklık (°C)	40
pH	5.5-10.0
AKM	350
Yağ ve Gres	100
Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	5
COD	800
SO ₄ ⁻²	1750
Toplam Sülfür (S ⁻²)	2
Fenol	10
Toplam Azot (TN)	40
Toplam Fosfor (TP)	10
Arsenik (As)	3
Toplam Siyanür (CN ⁻)	10
Toplam Kurşun (Pb)	3
Toplam Krom (Cr)	5
Toplam Kadmiyum (Cd)	5
Toplam Civa (Hg)	1
Toplam Bakır (Cu)	10
Toplam Nikel (Ni)	10
Toplam Kalay (Sn)	5
Toplam Gümüş (Ag)	5
Bor (B)	3

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Tekstil endüstrisi üretiminde kullanılan boyalar, biyolojik arıtmaya dirençli toksik ve refrakte maddeler olup, bir çoğu oldukça karışık polimer yapılara sahiptir. Tekstil atıksularındaki azo 208 boyaları, parçalanmaya uğramasına rağmen, oluşan ara ürünler (aromatik aminler) ekosistemi ciddi bir şekilde tehdit edebilmektedir [27, 28, 29]. Bu nedenle deşarj öncesi tekstil atıksularının özellikle azo boya içerenlerinin arıtılması gerekmektedir. Bu amaçla, daha önce, genellikle aktif karbon adsorpsiyonu ve kimyasal çöktürme işlemleri yaygın olarak kullanılmıştır. Fakat, uygulanan bu klasik yöntemler azo boyalarının arıtımından ve tamamen gideriminden çok başka bir faza taşınması işlemidir [30]. İleri oksidasyon prosesleri, tekstil boyamadan kaynaklanan atıksulardaki boyaların gideriminde ve refrakte maddelerin azaltılmasında son zamanlarda oldukça önem kazanmıştır [31]. Özellikle kuvvetli bir oksidant olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlayan H_2O_2 ve TiO_2 katalizörlüğünde yürütülen ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı yaygınlaşmıştır. Ayrıca hidroksil radikallerinin oluşumu, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının kullanıldığı Fenton ve Foto-Fenton proseslerinin uygulanması ile arttırılabilmektedir. Hidroksil radikalleri organik maddeyi (RH) okside ederek oldukça reaktif ve oksitlenebilir organik radikallerin ($R^{\bullet}$) oluşumunu sağlamaktadır [32,33]. Yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda, tekstil endüstrisinden kaynaklanan renkli atıksuların ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımında renk giderimi üzerinde yoğunlaşmış ve renk gideriminin tamamen gerçekleştiği belirtilmiştir [34, 35, 36, 37, 38, 39].

Atıksu arıtımında kullanılan oksidant ve kirlilik problemlerini çözmek için yararlı niteliğe sahip etkisinden dolayı az seçicikle karakterize edilirler. Ayrıca belirli arıtma gereksinimlerine daha uygun olmasına bu şekilde izin veren $OH^{\bullet}$ radikalleri üretimi için farklı olası yöntemleri sundukları gerçeikle ileri oksidasyon prosesleri (AOP)'nin değişkenliği artmaktadır [40]. İleri oksidasyon prosesleri aşağıdaki tabloda sunulmaktadır.

Tablo 3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri [40]

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2/Fe^{+2}	Fenton
H_2O_2/Fe^{+3}	Fenton-benzeri
$UV/H_2O_2/Fe^{+2}(Fe^{+3})$	Foto Yardımcı Fenton
$(H_2O_2)/Fe^{+3}$ -oksalat	
Mn^{+2} /Oksalik Asit/Ozon	
$TiO_2/h\nu/O_2$	Fotokataliz
O_3/H_2O_2	
O_3/UV	
H_2O_2/UV	

Fotokatalitik oksidasyon; AOP proseslerindendir. Bu proses ana hatları ile şöyle açıklanabilir:

Fotonlar katalitik reaksiyonda karıştırıldığı zaman, sistem fotokatalitiklerden birisi haline gelir. Katalizör hem zeminin substratı hem uyarılmış durum veya ilk foto ürün ile birbirini etkileyerek foto reaksiyonu hızlandırabilir. Henüz ticari olarak geçerli olmamasına rağmen, fotokatalitik proses akarsudaki atıklarda çözünmüş organikler ve bakteriyel cisimlerin yıkımı geleneksel su arıtma metodlarına alternatif sağlar. Proses ultraviyole ışık ve oksidant çalıştırarak homojen veya hava yarı iletken partiküller (fotokatalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen olabilir [41].

Kataliz (qv), bir maddeyle (katalizör) hızlandırılan prosesi, başka bir deyişle her katalitik döngünün sonunda tam olarak yenilenmiş katalizör ve kinetik olarak yavaş fakat termodinamik olarak tercih edilen bir prosesi ifade eder [40].

Fotonlar proseste karıştırıldığı zaman fotokataliz; bazı özel veya spesifik mekanizmaları içermeksizin bir katalizör varlığıyla fotoreaksiyonun boşluğunun hızlandırılması olarak tanımlanır. Katalizör ilk olarak fotoreaksiyonun mekanizmasına dayanan ilk olarak foto ürünlerle hem onun uyarılmış durumunda veya durgun durumunda hemde bir substratla birbirini etkileyerek fotoreaksiyonu

hızlandırabilir. Yine de, tanımlanamayan terim fotokataliz ışık ve bazı maddeleri belirtmek için genel bir etikettir, katalizör ve başlatıcılar bir reaksiyonun varoluşu için gereklidir [42,43].

İleri oksidasyon prosesleri kullanılan katalizör tipine göre homojen ve heterojen fotokataliz olmak üzere iki bölümde incelenir.

3.1. Homojen Fotokataliz

Organik kirleticilerden atık suyun çıkarılması ozon (qv) veya hidrojen peroksit (qv) gibi bazı yükseltgenlerin kullanımı çözülmüş karbonlu türlerin yanması için bazı oksidatif (yükseltgenme) prosesleri gerektirir. Fakat bu önemlidir ki, yükseltgenme prosesi kirleticilerin toplam yıkımına liderlik eder. O_3 , H_2O_2 , TiO_2 veya diğerleri gibi bir yükseltgen ve benzer ışık çiftleri organik karbonun CO_2 ' e mineralizasyonuna izin verir [44,45]. Bu AOP' ler (ileri oksidasyon prosesleri) veya fotolizle üretilmiş bazı organik radikal türleri hatasız olarak içerir. Sonuç olarak moleküler oksijen alanla peroksil radikal ve peroksitleri yakalama mineralizasyonu tamamlamak için onların yoludur.

H_2O_2 /UV sistemi O_3 /UV den UV ışığı kullanımında daha az etkilidir. Fakat O_3 /UV ışık enerjisi kullanımında daha etkili olmasına rağmen, miktar olarak H_2O_2 verimi fotoliz olmuş $OH^\bullet$ radikali ozon veriminin sadece 5%'i dir [46, 47]. Organik substratlar içeren çözeltide UV ışığı absorbuna benzer olarak, H_2O_2 etkisiz hale gelmedikçe büyük konsantrasyonlar kullanılır. $OH^\bullet$ 'ın yapısı O_3/HO_2^- için ortalama asidikten bazda daha etkilidir ($pH > 7$). Bu bulgu organiklerin oksidasyonu ve $OH^\bullet$ radikalinin üretimi için $pH > 7$ olan O_3/H_2O_2 /karanlıkla eşitlik gerektirir. $pH > 7$ de $OH^\bullet$ radikalinin üretimi için O_3 /UV kullanımının O_3/H_2O_2 /karanlıktan üstünlüğü yoktur [48]. Bazı sulu çözeltide sık sık rastlanan dez avantaj çoğu zaman pH a bağlı HCO_3^- ve/veya CO_3^{2-} varlığına rastlanmasıdır. CO_3^{2-} , CO_3^- üretimine bakıldığında 2 ye 3 büyüklüğünde daha iyi bir temizleyicidir.

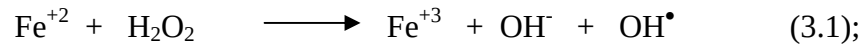
Böylece çözeltiler pH 6'nın altında tercih edilir. Burada $CO_3^{\bullet-}$ ve $OH^\bullet$ radikalleri birlikte çalışır, daha sonra radikal yükseltgen türler için baskındır.

Homojen fazda daha etkili $\text{OH}^\bullet$ radikal üretim sistemi $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dir, ki bunun quantum verimi, ϕ_{254} de 0,50 dir [49, 50]. Fakat yüksek oranda $\text{OH}^\bullet$ radikal üretimi gereği oksitleyici türlerde okside olmuş organik substratların kısa bekleme zamanının olduğu yüksek akış oranlı rektörlerde bazı dezavantajlar vardır [48]. $\text{OH}^\bullet$ radikalinin yapısı $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, pH ve sıcaklıktan bağımsızdır fakat bunun pratik olarak etkisi atık sudaki karbonatların miktarının varlığına ve pH' a bağlıdır [41].

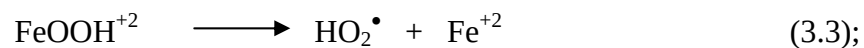
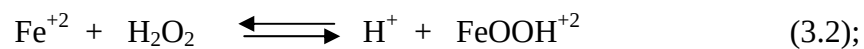
3.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton yöntemi biyolojik ayrışabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltulması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem asidik koşullarda FeSO_4 ve H_2O_2 ' nin birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır [51].

Fenton reaktifinin fenol ve herbisitler gibi atıksu içindeki toksik bileşikleri yok edebileceği kanıtlandı. Fenton reaktifi ile $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin üretimi Fe^{+2} tuzlarına H_2O_2 ' nin eklenmesiyle meydana gelir [52].



Bu, ne özel reaktifler ne de özel mekanizma gerektiren $\text{OH}^\bullet$ radikalleri üretiminin çok basit bir yöntemidir. Demirin çok bol olduğu gerçeğinden atıksu arıtımı için bu reaktif cazip oksidasyon sistemidir ve toksik olmayan elementi ve hidrojen preroksiti elde etmek kolay ve çevre açısından güvenlidir. Sistem davranışının tek reaksiyon temeli üzerine bütünüyle açıklanamayacağı vurgulanmalıdır. Aslında daha yakın çalışmalarda dikkat çekildiği gibi pH'ın (2,7 – 2,8) doğru değerinin benimsenmesi oldukça çok oranda metod, Fe^{+3} 'den Fe^{+2} 'ye (Fenton – benzeri)



redüksiyonu ile sonuçlanabilir. Bu şartlarda demir gerçek katalizör gibi düşünülebilir [52].

Hidroksil radikali $\text{OH}^\bullet$, organik bileşiğe (RH) saldırır ve onu kimyasal olarak ayrıştırır. Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olma avantajına sahiptir. Reaksiyon boyunca Fe^{+3} iyonu oluşturulur ve atıksudaki boya molekülleri koagüle edilerek çöktürülür. [53].

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı belirli pH aralığında çalışıyor olması ve kullanılan demir içeren katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan çamurun yeniden arıtılması gerekliliği yani arıtım maliyetinin artması gibi nedenler dolayısıyla başka bir uygulama gerçekleştirilir. [54].

3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri

Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde $\text{OH}^\bullet$, Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonuyla oluşmaktadır [55].

Fenton – Fenton benzeri reaktifler ile organik kirleticilerin degradasyon oranı UV-VIS ışıkla aydınlatma ile kuvvetli bir şekilde hızlanmaktadır. Bu, 300nm’den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV-VIS ışık aydınlatması ile avantajı olan Fenton prosesinin çoğalmasındır. Bu şartlarda Fe^{3+} komplekslerinin fotolizi Fe^{2+} ’nin yeniden üretimine

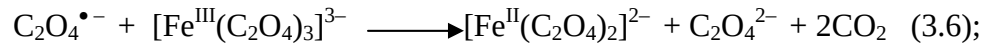
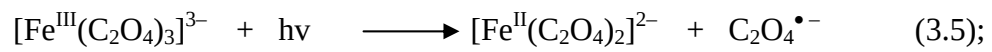


ve H_2O_2 ’nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır. Araştırmacılar tarafından bu proseslere pek çok çalışma ayrılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarında yetersiz göstergeler bulunmaktadır. Fenton prosesleri

uygulaması sıkı pH kontrolü gerektirir ve çamurlar ilgili boşaltma problemleri oluşturabilir [52].

3.1.3. UV/Fe³⁺ - Oksalat/H₂O₂

Işıkla yardımcı Fenton proseslerinin çok yakınlarda organik kirleticilerin azaltılması için foto – Fenton’ dan daha etkili olabildiği ispatlanan UV–VIS/Demiroksalat/H₂O₂ sitemidir [52].

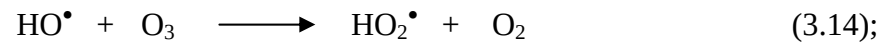
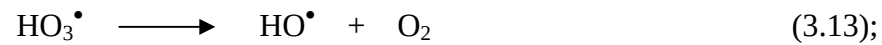
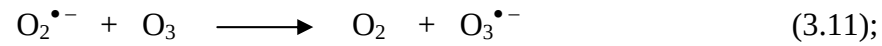
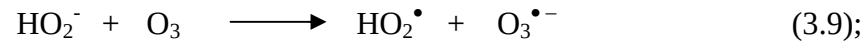
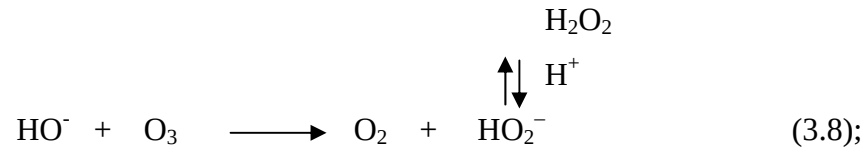


Demiroksalat, Fe³⁺ – polikarboksilat komplekslerinin eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe²⁺ veya Fenton reaktifinin sürekli bir kaynağını sağlayan H₂O₂’ li bileşik içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Ali Safarzadeh bildirmektedir ki, seçilmiş atıksuyun aynı hacmi arıtma için gerekli enerji foto – Fenton sistemine göre gerekli enerjinin yaklaşık %20’ sidir. Diğer proseslere göre bu prosesin yüksek verimi karşılaştırmalı olarak şu gerçeklere bağlanmaktadır: Demiroksalatın böyle UV–VIS radyasyonu daha etkili bir şekilde kullanırken dalga boylarının (200 – 400nm) geniş aralığı üzerinde absorbe eder. Işıma alanı üzerinde Fe²⁺ teşekkülünün kuantum verimi 1,0 – 1,2’ dir, oysa foto – Fenton prosesi ile Fe²⁺, nin ışıması 313nm’ de 0,14’ den 360nm’ de 0,017’ ye kadar azalır [52].

Verimdeki büyük farklılık H₂O₂ gibi aynı UV aralığında kuvvetli bir şekilde absorbe edildiği birinci oksidasyon safhasında hidroksi türevlerini üreten aromatik kirleticileri ve esas moleküllerin çok yavaş oranda yok edilmesine yol açan Fe³⁺ içeren atıksularla görülmektedir [52].

3.1.4. Ozon/Su ve Ozon/UV Sistemi

O_3/H_2O_2 ve O_3/UV proseslerine dayandırılması üzerine temel kimyayı örneklendirmek için sulu alkali çözeltilerde ozon kimyasına bir referans gerekli olmaktadır. Bu tartışma kapsamlı bir şekilde oldu ve alkali çözeltiler içerisindeki ozonun kısa ömrünü kimyasal açıklama girişiminde Hoigne ve yardımcıları tarafından başarılı bir şekilde çalışıldı [52]. Hoigne, sulu çözeltideki ozon ayrışmasının $OH^\bullet$ radikallerinin teşekkülünden dolayı geliştiğini gösterdi [56]. Reaksiyon mekanizmasındaki OH^- iyonu deklanjör (başlatıcı) rolüne sahiptir [52].



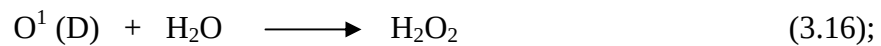
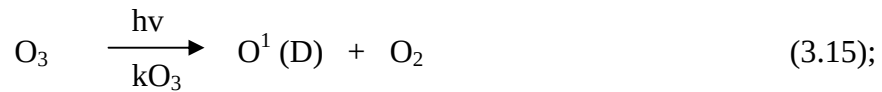
Ayrıca sulu çözeltide mekanizma ozon ayrışması süresince oluştuğu için H_2O_2 ile sarf edilmiş rolü açıklamaktadır. Bu nedenle ozonlu sulu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesinin $OH^\bullet$ radikalleri ile birlikte ozonun ayrışmasını artıracak aşıkardır. Ozonun ayrışma mekanizmasında aktif türler konsantrasyonun pH'a kesin olarak bağlı olduğu bileşik baz HO_2^- olduğu için pH'ın etkisi de bellidir. pH artışı ve sulu ozonlu çözeltiye H_2O_2 ' nin eklenmesi bu şekilde $OH^\bullet$ radikalleri üretiminin

daha yüksek oranları ile ve radikal zincir ayrışma prosesinde $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin daha yüksek kararlı – hal konsantrasyonlarının elde edilmesi ile sonuçlanabilir [52].

Sadece H_2O_2 dozaj sistemini ilave etmek gerekli olduğu için bir tek O_3 kullanılmasını kabul eden $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinin kullanılmasının önemli değişiklikler içermeyeceği söylenmelidir [52].

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, $\text{OH}^\bullet$ oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H_2O_2 oluşturmaktadır [57].

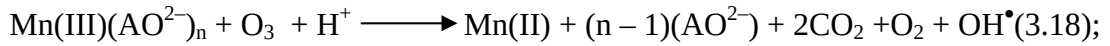
O_3/UV prosesi etkili oksidasyon ve su içinde toksik ve ateşe dayanıklı organiklerin yok edilmesi için ileri su arıtım metodudur. Aslında böyle heterojen ortam için uygun bir reaktör içinde ozonla doymuş sulu sistemler 254nm’ de UV ışığı ile ışık yayılır. 254nm’ de O_3 ’ün söndürme katsayısı H_2O_2 ’ den 3600 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ çok daha yüksektir. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri farklı reaksiyon yollarından geçerek üretildiğinden O_3/UV oksidasyon prosesi diğerlerinden daha komplekstir [52].



Bu şartlar altında sistemin hem $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ hem de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sistemlerinin kimyasal davranışına sahip olduğu aşıkardır. Fotokimyasal bakış açısından ozonun absorpsiyon spektrumu H_2O_2 ’den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti sağlamaktadır ve örneğin aromatikler daha şüpheli olmasından iç filtre etkileri sağlamaktadır [52].

3.1.5. Mn^{2+} /Oksalik Asit/Ozon

$OH^\bullet$ üretecek ozonun ayrışmasını artırmak için Mn^{2+} /oksalik asit sistemi uygun bir şekilde kullanılabilir. Oksalik asitten katalizleşmiş Mn^{2+} ozonlama $pH > 4,0$ ' da $Mn(III)$ – dioksalat ve $Mn(III)$ – trioksalatın oluştuğu radikal mekanizmaya göre geliştiği gösterildi. Bu şartlarda tahminen oksidasyon prosesi



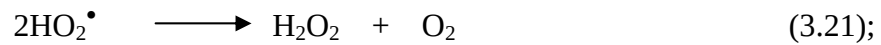
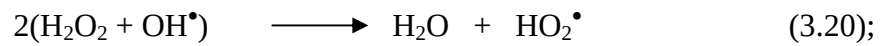
manganes kompleksleri ve ozon arasında reaksiyonun bir sonucu olarak $OH^\bullet$ radikallerinin teşekkülünden dolayı devam eder. Sistem priazin ve pridin gibi ateşe dayanıklı kirleticilerin azaltımı için etkili olduğu kanıtlandı [52].

3.1.6. H_2O_2 Fotolizi

Bu proses 280nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H_2O_2 içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu, H_2O_2 'nin homolitik ayrılmasına neden olur [58].



Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0.5'te azaltılır. H_2O_2 'nin kendisi $OH^\bullet$ radikallerinden etkilendiği için



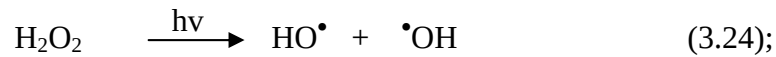
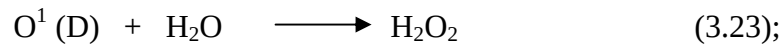
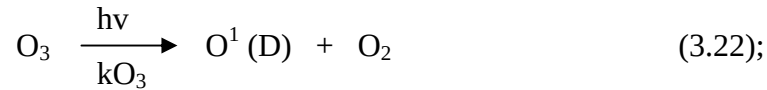
kuantum verimi 1 olur [58].

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm'de $18.6 M^{-1}cm^{-1}$ olan H_2O_2 'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda

kullanılmaktadır. Sulu H_2O_2 'nin fotoliz oranı pH'a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulundu. Bu, aslında 254nm'de $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [58].

3.1.7. O_3/UV

O_3/UV prosesi etkili oksidasyon ve su içinde toksik ve ateşe dayanıklı organiklerin yok edilmesi için ileri su arıtım metodudur. Aslında böyle heterojen ortam için uygun bir reaktör içinde ozonla doymuş sulu sistemler 254nm'de UV ışığı ile ışıma yapar. 254nm'de O_3 'ün söndürme katsayısı H_2O_2 'den $3600 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ çok daha yüksektir. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri farklı reaksiyon yollarından geçerek üretildiğinden O_3/UV oksidasyon prosesi diğerlerinden daha komplekstir [58].



Bu şartlar altında sistemin hem $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ hem de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sistemlerinin kimyasal davranışına sahip olduğu aşıkardır. Fotokimyasal bakış açısından ozonun absorpsiyon spektrumu H_2O_2 'den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti sağlamaktadır ve örneğin aromatikler daha şüpheli olmasından iç filtre etkileri sağlamaktadır [58].

3.2. Heterojen Fotokataliz

3.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri

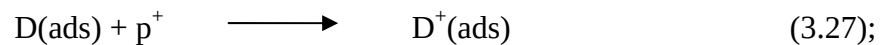
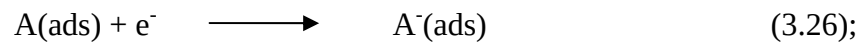
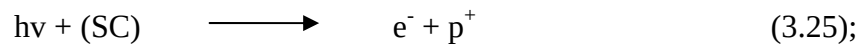
Titanyum dioksit (TiO_2), Çinko Oksit (ZnO) veya kadmium sulfid (CdS) gibi yarı iletken bir foto katalizörün aydınlanmasına dayanan bir teknolojidir. Yarı iletken malzemeler bunların metalleri ve yalıtkanları arasında elektrik iletkenlik özelliklerine

sahiptir ve iletim bandı ve dolgun denge bandı arasında dar enerji yarıklarına sahiptir.

Katalizör/çözelti arayüzünde elektron-boşluk eşlemesi fotojenerasyonu yapmak için özel bir formda yarı iletken bir katalizör kullanır. Bu fotojenere edilen taşıyıcılar indirgenebilir ve oksitlenebilir kirleticileri daha zararsız ürünlere dönüştürebilir yada onları katalizör yüzeyinde hareketsizleştirebilir. Fotokatalitik sistem, yarı iletken bir elektrodun ışınlanmasının neden olduğu elektrokimyasal işlemlerin olduğu yerde, fotoelektrokimyasal (PEC) olgunun bir alt kümesidir [59].

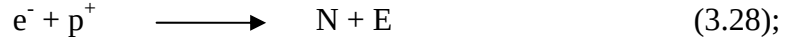
Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneği olur [60].

Chalcogenide tipli yarı iletken katalizör (SC) (oksitler-TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂,...-veya sülfidler- CdS, ZnS,...-) enerjinin eşit veya band-delik enerjilerinden E_G (hv ≥ E_G) daha büyük olan fotonlarla birlikte aydınlatıldığı zaman bu fotonların absorpsiyonu ve iletim bandında serbest fotoelektronlarla ve değerlik bandında ısı deliklere ayrıldığı elektron - delik çiftlerinin hacminde oluşumu vardır. Eş zamanlı olarak akışkan bir faz (gaz veya sıvı) varlığında spontene adsorpsiyon meydana gelir ve herbiri adsorbantın redoks potansiyele (veya enerji seviyesine) göre elektron transferi alıcı moleküllere doğru ilerler, oysa pozitif ısı delikler verici moleküllere iletilir (aslında delik transferi katıda vericiden bir elektronun ayrılmasına benzer) [60].

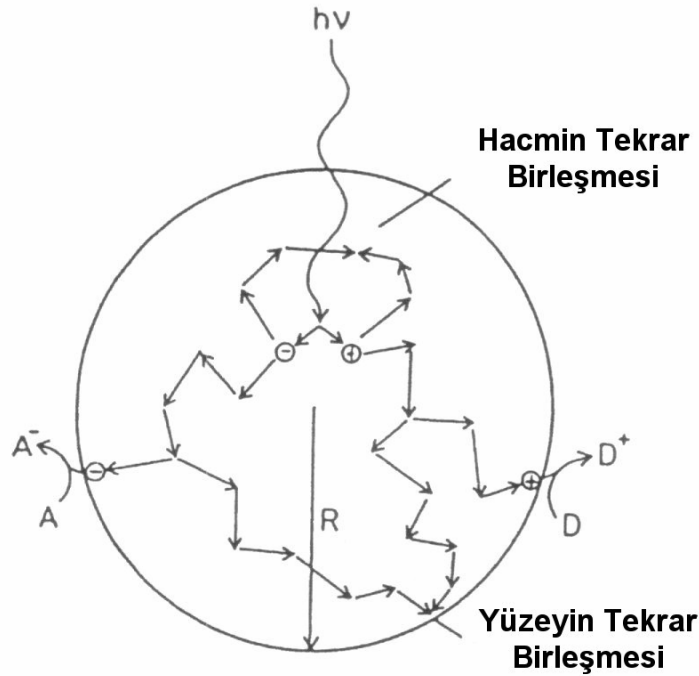


Sonradan oluşan herbir iyon ara ürünleri ve final ürünlerini oluşturmak için reaksiyona girer. Reaksiyonların bir sonucu olarak katalizörün fotonik uyarılması tüm katalitik sistemin aktivasyonunun başlangıç aşaması olarak görünür. O yüzden

etkili foton bir reaktif gibi ve foton akışı özel akışkan faz, elektromagnetik faz gibi düşünülmesi zorunludur. Foton enerjisi reaktiflere değil katalizörün absorpsiyonuna uyarlanır. Prosesin aktivasyonu katı ile uyarılmayı kontrol eder, fakat reaktiflerle bunu kontrol etmez. Işıl verim Şekil 3.1’de tanımlanan foto-elektrik enerjisinin ısıya parçalanmasına benzeyen elektro-delik tekrar birleşmesi ile indirgenebilir.



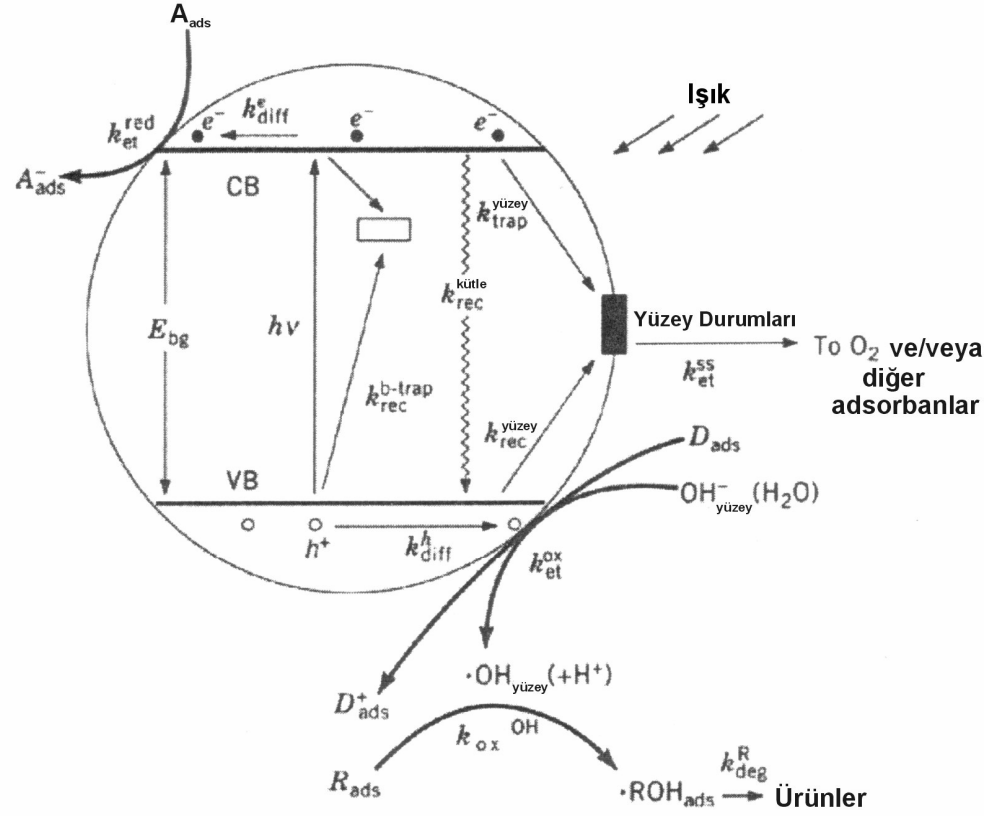
Burada N nötr merkezi ve E ışığın ($h\nu' \leq h\nu$) biçimi veya sıcaklık altında bırakılan enerjidir [60].



Şekil 3.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler [60].

Heterojen fotokataliz örneğin titanyum dioksit TiO_2 , çinko oksit ZnO veya kadmiyum sülfid CdS gibi yarı iletken (SC) fotokatalizörün ışımaya dayalı bir teknolojidir. Yarı iletken materyaller metaller ve yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenlik özelliklerine ve dolu değerlik bandı ve iletim bandı arasında dar enerji deliklerine (band deliği) sahiptir [61].

Fotokimyasal ve elektronik proseslerin birkaçı yarı iletkenin bant yarığı uyarılmasını takiben olur. Şekil3.2. çözelti ile ilişkide yarı iletken partikülün yüzeyinde olabilecek muhtemel redoks reaksiyonları ve foto fiziksel ve fotokimyasal olayların birbirini izlemesini gösterir.



Şekil 3.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{ox} oranlarında (A_{ads}) redüksiyonu ve (D_{ads})oksidasyonunun devam etme kabiliyeti olan yarıiletken partikülün yüzeyinde adsorplanan kimyasal türlerin A_{ads} ve D_{ads} sunulduğu yarıiletken küme içinde fotokimyasal ve fotofiziksel prosesler. Alt indis et = elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin k^{OH} . Alt indisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir. E_{bg} = bant delik enerjisi, CB ve VB sırasıyla Yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir.

Işık enerjisinin absorpsiyonu denge bandındaki (Eşitlik 3.29) deliklerin (h^+) kreasyonu ve iletim bandına (CB) denge bandından (VB) elektronların taşınmasında yarı iletkenlerin sonuçlarının bant yarığına eşit veya daha büyüktür.



Bu taşıyıcılar, ışımsal olarak ve/veya olmayarak hızlı difüzyonla rekabet içindeki elektronların eşit olarak dağılmadığı yüzeye yeniden birleştirir ve delikler adsorplanmış türlerin , yüzey gruplarının ve SC bileşiklerinin oksidasyon veya redüksiyonunu artırır. Yeterli ışık enerjisi ile aydınlatıldığı zaman SC tanecik verimli indirgeyici ve yükseltgeme prosesinin yer alabileceği taklit bir mikrofotoelektrokimyasal hücrenin kapasitesi özel sistemin bir kısmı haline gelir. Bu proseslerin verimliliği beş faktör tarafından belirlenir.

1. Minimum entropi ürünü ile güneş enerjisinin adsorpsiyon verimi
2. Işık absorpsiyonundan sonra hızlı yük ayırma
3. Geri (ters) reaksiyonları önlemek için ürünlerin ayrılması
4. Depo enerjinin redoks reaksiyonlara uyarılmış halinin redoks potansiyellerinin adaptasyonu.
5. Uzun süre stabilite veya sürekli yeniden üretim

Baskın rekabetçi proses yük ayrımı için e^-/h^+ yeniden birleşimidir ki buda yarı iletken kümeler için ilk olarak ışımsal olmayan proseslerden geçerek meydana gelir.

Titanyum dioksit sıvıda yayılan büyük miktarda organik kirliliğin mineralizasyonunu fotokataliz için çok büyük ve geniş miktarda kullanılır ve fotokatalizörler burada tartışılır. Bu foto katalize olmuş mineralizasyon sürekli olarak daha yüksek ortalama oksijen – karbon oranları serisinin yapısı yolu ile tipik olarak ilerler sonunda CO_2 ve H_2O 'ya yükseltgenir. Fenolün bu durumunda, heterojen fotokataliz çalışmalarında model bir bileşik sıklıkla kullanılır, mineralizasyon birkaç hidroksilleşmiş yapısı ile ilerler ki baskın olarak hidrokinin ve catechol içerir. Organik bileşikler, X^- iyonları veren halokarbonlara ve CO_2 ' ye ek olarak PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- e okside olmuş fosfor, sülfür ve azot atomları içerirler. Bazı durumlarda N atomları NH_3 'e indirgenerek dönüştürülür [61].

3.2.2. Heterojen Fotokataliz Mekanizması

Organik maddelerin mineralizasyonunda ve CN^- gibi inorganik materyallerinin oksidasyonunda iki yol tespit edildi. Biri, $OH^\bullet$ radikallerini üreten reaksiyon ki, ısıtılarak üretilmiş deliklerin reaksiyonu birinci hedef olarak TiO_2 üzerine yüzey OH^-

gruplarını veya H_2O 'yu düşünür. Geçerli görüş birincil oksidasyon türleri olarak bu radikalleri tercih eder. Alternatif metot organik maddelerin direkt delik oksidasyonunu karıştırır. Diğer problem $OH^\bullet$ radikallerinin birincil oksidasyon olayının fotokatalizörün yüzeyinde olup olmadığı veya $OH^\bullet$ 'ın desorbe olup olmadığı ve çözelti içindeki oksitlenebilir substratlar ile tepkiyip tepkimeye girmediğidir [62]. Heterojen fotokatalizin mekanizması TiO_2 ile açıklanmaktadır.

3.2.2.1. Titanyum Dioksit Partikül Yüzeyi

Karanlıkta ve verilen sulu elektrolit ortamda titanyum dioksit yüzeyi belirli elektronik karakteristiklere ve farklı sayıda adsorpsiyon yerlerine sahiptir ve bu yüzeyler üzerinde anyonlar, kationlar, organikler ve kimyasal sorpsiyon veya fiziksel sorpsiyon, tersinir veya tersinir olmayan diğer mevcut türler adsorpsiyon yapabilirler. Burada yüzey OH^- gruplarının iki tipi mevcuttur. İki yüzey komşu Ti^{4+} iyonlarına köprü kuran OH^- grubu ve bazik karaktere sahip uç $Ti^{4+}-OH^-$ grubu. Yüzeyde hidrasyondan kimyasal sorplanmış ve fiziksel sorplanmış suyu kapsar. Yüzey OH^- gruplarının sayısı yüzey miktarının %50'sinden daha az gösterilen ca $5/nm^2$ 'dir; teorik olarak sayı ca $5-10/nm^2$ 'dir. Doğru sayı kristal düzlemin tipine bağlıdır. Dış (ortam) sıcaklıkta TiO_2 için fikir birliği $7-10 OH^-/nm^2$ (veya $7-10 \cdot 10^{14} OH^-/cm^2$) olarak görünür. Kimyasal sorplanmış su molekülleri tabi TiO_2 için yaklaşık $2-3/nm^2$ 'deki miktarları yüzey Ti^{4+} iyonlarını direkt olarak kuşatır [62].

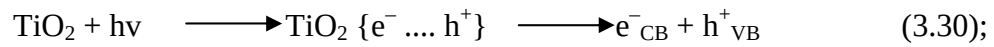
Ortamda mevcut diğer türler yarım tek tabakaya yaklaşan yüzey miktarını veren uç OH gruplarının bazısının yerini alarak $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , F^- ve NO_3^- gibi yüzey yerlerine kuvvetli bir şekilde (ve tersinir şekilde) kimyasal sorpsiyon yapabilirler. Cl^- , I^- ve SO_4^{2-} gibi diğer anyonlar tersinir şekilde adsorbe edilirler [62].

3.2.2.2. Aydınlatma Altında Gerçekleşen Mekanizma

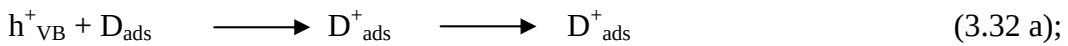
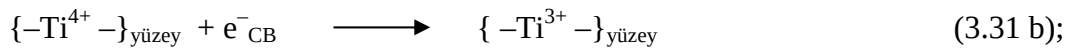
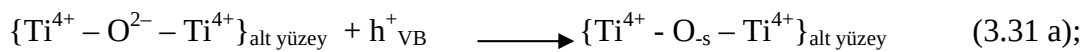
Aydınlatma altında meydana gelen mekanizma ise şöyle açıklanmaktadır:

Aydınlatma altında yüzey karakteristikleri adsorpsiyon yerlerinin teşekkülünü değiştirerek anormal değişikliklere uğrayabilir. Bu şekilde karanlık adsorpsiyon – desorpsiyon olayları değiştirilir ve fotoadsorpsiyon – fotodesorpsiyon dengesinden çıkan ek olaylar meydana gelir [62].

TiO₂ patikülleri ile yakın – UV ışık (dalga boyu <400 nm) absorpsiyonu sonrası birincil fotokimyasal hareket, iletim bandı elektronlarını (e⁻_{CB}) ve değerlik band deliklerini (h⁺_{VB}) ayırmanın aralık şarj bölgesindeki elektrik alan gradyanı ile kolaylaştırıldığı yerde (Eşitlik 3.30) elektron–delik çiftlerinin üretilmesidir [62].

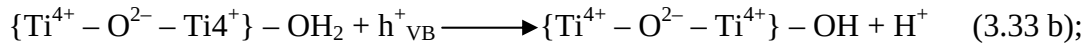
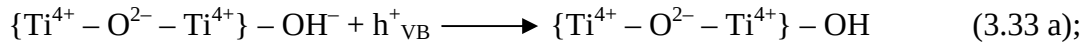


Kimyasal olarak değerlilik band seviyeleri ile birleştirilmiş delik ışığın absorplandığı bölgedeki yüzey veya alt yüzeyde sorgulanır. İletim band potansiyelinde hareketsiz tutulan elektronların büyük değişkenliği partikül içinden yer değiştirmesini kolaylaştırır. Delik için esas yüzey enerji tuzakları {Ti⁴⁺ – O²⁻ – Ti⁴⁺} ile ve elektronlar için yüzey tuzakları {-Ti⁴⁺-} (eşitlik 3.31) ve sırasıyla yüzey adsorplanmış elektron vericileri (D_{ads}) ve alıcıları (A_{ads}) ile ara yüzey elektron transferi üzerinden sonunda ekstrensek (dışınsal) tuzaklarla tutulduğu yerde birkaç piko saniye içinde her iki şarj iletkenleri yüzeyde hızla yer değiştirirler (Eşitlik 3.32) [62].



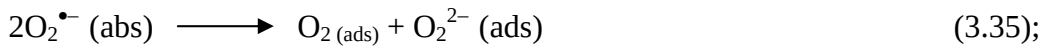
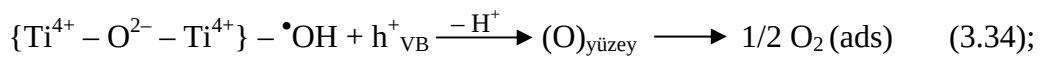
Eşitlik 3.31'nin tersi hızlı e⁻/h⁺ tekrar birleşmesi TiO₂ fotokatalizörünün ışık uyarılmasından önce ilk adsorbe edilmiş D ve A'yı gerektirir. Hidratlı ve hidroksilleşmiş TiO₂ kristal yüzeyi durumunda ara yüzey elektron transferi ile delik tutulması yüzey – bağlı OH[•] radikallerini vermek için Eşitlik 3.33 yolu ile oluşur. İlk

adsorplanmış D ve A için etkili şarj iletkenleri tutması için gereklilik fotokatalizdeki adsorpsiyon – desorpsiyon dengesinin önemine dikkat çeker [62].

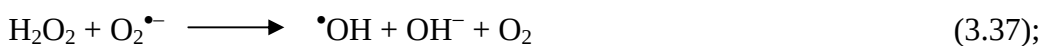


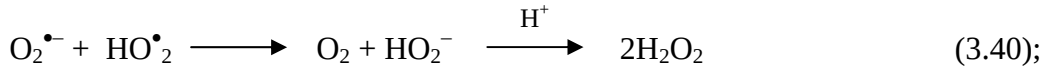
Kullanılan yarı iletken için bu denge ve adsorpsiyonun boyutu ortamın pH'sına ve sıfır şarj noktasına (pzc) bağlıdır. Kristal TiO_2 için pzc ca 6.0 – 6.4'dür. Sırasıyla bu, diğerleri arasında örneğin iyonların oluşumu ve iyonik kuvvet gibi partikül çevresinden son derece etkilenir. Asit ortamda partikül yüzeyi pozitif olarak yüklenir ve bu şekilde anyonik ve polar substratların adsorpsiyonunu (qv) arttırması gerekir; alkali ortamda yüzey yükü negatiftir ve katyonik türlerin adsorpsiyonunu tercih etmelidir [62].

Tutulmuş e^- ve h^+ partikül yüzeyinde hızla tekrar birleşir. h^+ 'nin ömrü ≤ 30 ns'dir. Tekrar birleşmeyi önlemek için e^- 'ler peroksit dianyona O_2^{2-} (ads) daha çok indirgenebilen süperoksit radikal anyonları $\text{O}_2^{\bullet-}$ (ads) verecek ilk ve fotoadsorplanmış moleküler oksijen ile kovalanır. Yüzey perokso türleri ya hidroksil radikal (delik) eşlenmesi ile ya da aynı OH grubu ile sekans (sıra) iki – delik yakalama ile veya $\text{O}_2^{\bullet-}$ 'nin değişmezliği ile oluşabilir (denk. 3.31) [62].



Asidik ortamda, örneğin pH=3, $\text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{HO}_2^{\bullet}$ 'yi vermek için protonlaşır (pK_a 4.88), TiO_2 partikül yüzeyi üzerinde oluşan ve solvent (su) ilgili olan diğer reaksiyonlar 3.36 – 3.40 denklemlerinde özetlenmektedir [62]:

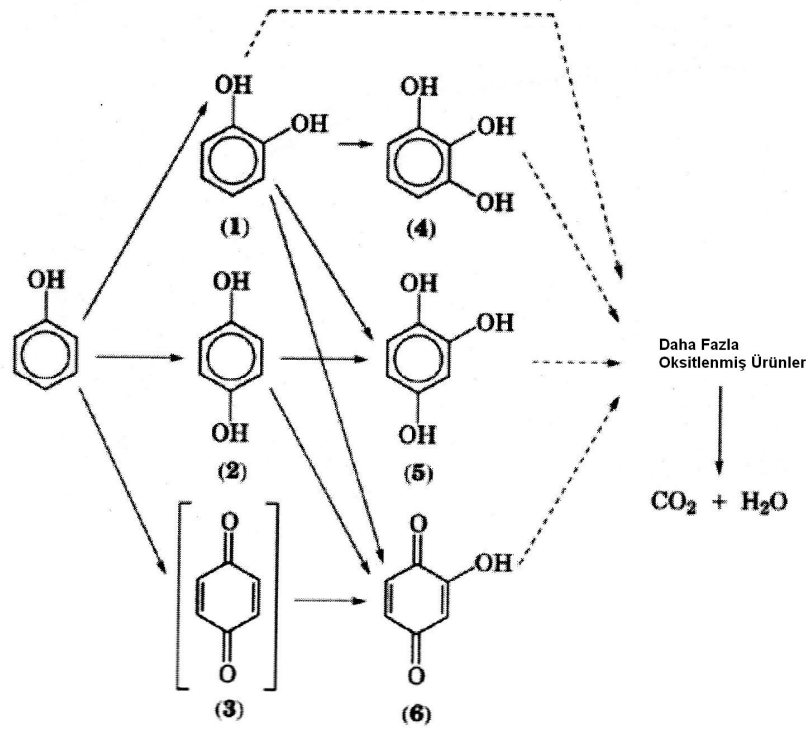




Elektronik özelliklerde ve TiO_2 partikül yüzeyinin çoğu teşekkülündeki değişimlerin boyutu substratların fotooksidasyon yolu boyunca meydana gelen olayları belirler [62].

3.2.3. Oksidasyon Türleri

İncelenmiş çoğu organiklerin fotomineralizasyonunda başlıca oksitlenen türler olarak $\text{OH}^{\cdot}$ radikaller favori kimyasal delillerdir. Bu delil hidroksile olmuş ara ürünlerin, fotooksidasyon prosesin etrafında şekillenmiş alanın, Fenton reaktifi kullanan oksidasyonla gözlenen ürünlere yakın benzerliğin incelenmesinden kaynaklanır. Sulu dağılımda aktif ışıklı TiO_2 ile fenolün oksidasyonunda Şekil 3.3’de gösterilen ürünler görülür [64]. İlk bileşikler hidrokinin (HQ) ve %16 dönüşme için katekol (CC) dir. 3- florokatekol, florohidrokinin, 4- florokatekol ve 1,2,4 trihidroksibenzen gibi benzer hidroksilatlı türler, 3-florofenol ün heterojen fotokatalize olmuş oksidasyonunda belirlendi [65].



Şekil 3.3.(1) Katekol, (2) Hidrokinon, (3) p-Benzokinon, (4) Pirogallol, (5) Hidroksihidrokinon, (6) Hidroksibenzokinonu İçeren Başlıca Ara Ürünleri Gösteren Fenolün Fotokatalizleşmiş Oksidasyonu. Kesikli çizgiler oluşması daha az olası prosesleri göstermektedir.

TiO₂'li suyun foto oksidaysonunda karışık ara ürünlerin yapısı çevre şartları altında elektron spin rezonans tekniği ile spin yakalamalar kullanan ciddi raporlarda belirtildi. 4,2 K'de bile OH• türler için delil bulunamadı, fakat kafes okside iyonlarda yakalan pozitif deliklerden sonuçlanan O^{•-} radikal anyonları ile ilgili esr (elektron spin rezonans) işareti anlaşılır [66]. Açıktır ki spin yakalama metodu ile belirlenen OH• radikali delik yakalamanın ilk ürünü değildir, fakat daha çok foto oksidasyonun kısa süreli ürünü olarak kaynaklandığı görülür.

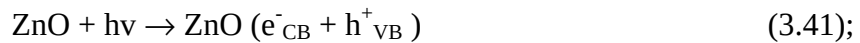
Uygun deneylerde OH• radikal temizleyiciler gibi inhibitörler ara ürünleri belirleme ve onların oranları sonucunu çıkarmaya izin verdi ki yüksek ışıklı aktif TiO₂ organiklerin foto oksidasyonu foto delikler (h⁺) ve OH• radikallerinin her ikisini içerir [67, 68]. Sıvı ZnO dağılımı üzerine diklorobenzenin fotooksidasyonun bir OH• temizleyicisi olan etanol inhibisyon miktarı çeşitli hidroksilatlı ara ürünler üretti [68]. Bu delildir ki OH• türleri tek oksidanttır. Ürün kimliği delik

oksidasyonuna karşı $\text{OH}^{\bullet}$ ı ayırmaz çünkü ürünler özdeştir. Örneğin; fenolun (qv) foto oksidasyonunda belirli ürünler fenol halkasının $\text{OH}^{\bullet}$ radikali ile girişiminden veya solvent suda devam eden hidrotasyon sonunda katyon radikal vermek için delik oksidasyonundan kaynaklanabilir [63].

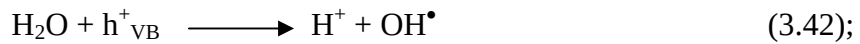
Oksitleyici lambalı aktif sulu TiO_2 suspansiyonları ile organiklerin tamamen yıkımı moleküler oksijen ve/veya H_2O yokluğunda meydana gelmez [69]. Kısmi oksidasyonlar ve mineralizasyon olmayışı, foto oksidasyonlar diklorometan ve asetonitril gibi redoks - inert solventlerde taşındığı zaman kuraldır [70, 71]. Su yokluğunda organik substartların mineralizasyonu olmaz, yalnızca sıklıkla foto oksidasyon içeren kısmi oksitlenmiş ürünler ayrılır [71]. Bu durumda ilk oksitlenen türler foto holler (h^+) olabilir fakat $\text{OH}^{\bullet}$ türlerinin karışması engellendiği anlamına gelmez.

ZnO yarı iletken fotokatalizörü ile boyar maddelerin fotooksidasyonundan meydana gelen reaksiyonlar aşağıda reaksiyon sırasında ve açıklamalarıyla verilmektedir.

Yarı iletken yüzeylerin foto uyarılması elektron-delik çiftlerinin oluşumunu içerir [66].



Bazı elektron –delik çiftleri tekrar birleştiğinde, kalan delikler $\text{OH}^{\bullet}$ radikallerinin üretilmesi ile ya da suyun ayrışması ile

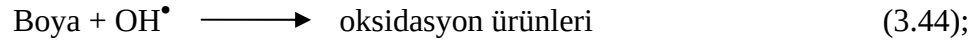


ya da adsorbe edilmiş OH^- lı delik reaksiyonları ile

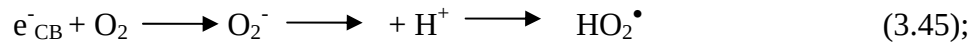


oksidasyon reaksiyonlarına yardım eder [71].

Organik kimyasalların kısmi veya tam mineralizasyonu için yalnız hidroksil radikal türleri son derece kuvvetli oksidantlardır.



Bu arada, katalizör yüzeyi üzerinde oksijen bir elektron alıcı olarak süperoksida indirgenir ve bu, sonunda kuvvetli bir oksidant rolü gösteren $\text{HOO}^\bullet$ radikalinin üretimine yol açar.



3.2.4. Yüzey ve Çözelti Reaksiyonları

Organik substratların fotokatalizleşmiş mineralizasyonunda başka bir tartışma konusu başlangıç oksidasyonun fotokatalizörün yüzeyi üzerinde veya çözelti içinde oluşup oluşmadığıdır. Fotooksidasyonların ve fotoredüksiyonların kinetik verileri denklem 3.37’de gösterilen ifade de çoğu kez basit orana, $r_{\text{başlangıç}}$, göre kurulur [72].

$$r_{\text{başlangıç}} = \frac{k KC}{1 + KC} \quad (3.48);$$

Burada, k gözlenen oran sabiti, K adsorpsiyon katsayısı ve C substratın başlangıç konsantrasyonudur; veya onun daha kompleks şekli çoklu bileşen sistem için (denklem 3.49) Langmuir adsorpsiyon izotermine göre ayarlanır [72].

$$r_{\text{başlangıç}} = \frac{-dC}{dt} = \frac{kKC}{\{1 + \sum_{(\text{tüm reaksiyonlar})} K_i C_i(t) + \sum_{(\text{tüm ara ürünler})} K_j C_j(t) + K_s C_s\}} \quad (3.49);$$

Fotokatalizörün yüzeyi üzerinde oksidasyonun meydana geldiği sonuç çıkarımları yapıldı. Böyle sonuçlar çıkmayabilir. İki reaktif arasında çift moleküllü reaksiyon varsayılırsa benzer gözlemler homojen ortamda yapıldı. Langmuir – tip

davranış proses oluşurken yüzeyin garantisi yoktur. Aydınlatılmış yarı iletken üzerinde organik substratların fotokatalizleşmiş oksidasyonlardaki kinetiklerin dikkatli davranışı bunu doğruladı [72].

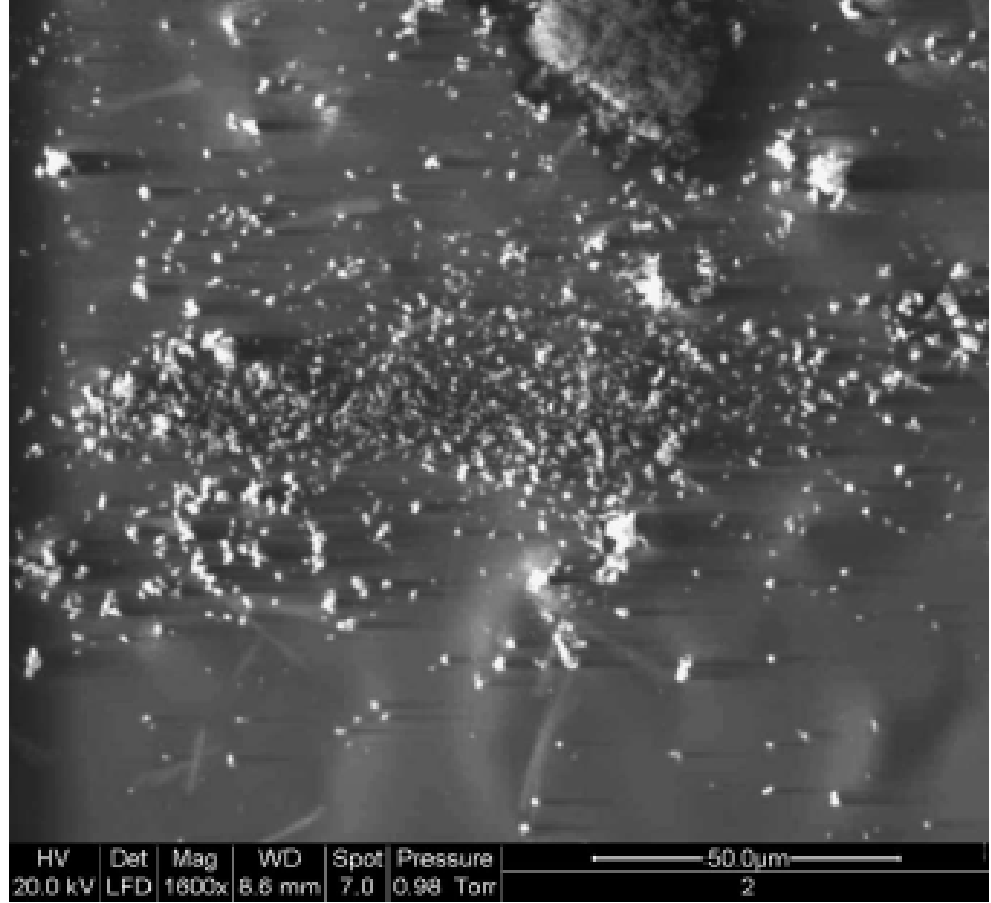
3.3. Katalizörler

Değişik chalcogenidler (oksitler ve sülfidler) TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , vs. kullanılmaktadır. Genel olarak gözlemlendiği gibi kuantum verimi ile birlikte en iyi fotokatalitik performanslar her zaman titanyum oksitle elde edilmektedir. Ayrıca kristal şekli kullanılabilir, herbiri doğal (tabii titandioksit ve brokite) veya yapay ($\text{TiO}_2 - \text{B}$, $\text{TiO}_2 - \text{H}$) değişik şekilleri arasında en aktif değişik halli şeklidir. Kristal şekli termodinamik olarak tabii titan dioksitten daha az stabildir, fakat onun oluşumu daha düşük sıcaklıkta ($<600^\circ\text{C}$) kinetiksel olarak tercih edilir. Bu daha düşük sıcaklık, yüksek yüzey alanını ve adsorpsiyon ve kataliz için aktif yerlerin daha yüksek bir yüzey yoğunluğunu açıklayabilir [77].

İleri oksidasyon proseslerinde hidroksil radikallerinin organik madde oksidasyonundan sorumlu başlıca reaktif ara ürünler olduğu düşünülmektedir [73].

TiO_2 ucuz stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve CO_2 gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD' inde içme suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat diğer taraftan süspansiyon haldeki TiO_2 katalizörünün sudan ayrılması oldukça zordur ve solar enerjinin maksimum %10' u TiO_2 yüzeyinde kullanılabilir. [74]

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde ZnO , TiO_2 ' e alternatiftir [31]. TiO_2 ' ye göre ucuzdur ve bazı fotokatalitik reaksiyonlar için daha iyi performans göstermesinden dolayı araştırmacıları cezbetmektedir[75-76].



Şekil 3.4. 1600x’de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi [72]

Bazı yarı iletkenlerin sulu çözeltilerdeki değerlik ve iletkenlik band enerjileri aşağıdaki Tablo 3.2’ de sunulmaktadır.

Tablo 3.2. Bazı Yarı İletkenlerin pH'1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik ve İletkenlik Band Enerjileri [77]

Yarı İletken	Değerlik Bandı (E°_{vb})	İletkenlik Bandı (E°_{cb})	Işık Enerjisi (eV)	Dalga Boyu (nm)
TiO ₂	+3,0	-0,1	3,1	380
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,8	318
SnO			3,95	
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	390
Fe ₃ O ₄			0,2	
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	336
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	497
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	730
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	887
GaP	+1,3	-1,0	2,3	540
Fe ₂ O ₃	2,2	+0,2	2,0	
PbO			2,8	

3.4. Kinetikleri Kontrol Eden Fiziksel Parametrelerin Etkisi

3.4.1. Kataliz Kütle

Statik veya çamur veya dinamik akışlı fotoreaktörler içinde herbiri başlangıç oranları katalizin kütlesi m'ye direkt olarak orantılı olduğu bulundu. Bu, doğru heterojen katalitik sistemi gösterir. Fakat, m'nin belirli değeri üzerinde reaksiyon oranı ayrılır ve m'den bağımsız olur. Bu limit, geometriye ve fotoreaktörün çalışma şartlarına bağlıdır. Bu limitler tüm partiküllerin (örneğin maruz bırakılan tüm yüzey) tamamen aydınlatıldığı TiO₂'nin maksimum miktarına uyar. Katalizin yüksek miktarları için artan partiküllerin koruma etkisi ışığa karşı hassas yüzeyin gizlenen bölümünde oluşur [83].

3.4.2. Dalga Boyu

Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak reaksiyon oranının değişimleri band boşluğu enerjisinde aynı eşikle katalizin absorpsiyon spektrumunu takip eder. $E_G = 3.02$ eV'a sahip TiO_2 için $\lambda \leq 400$ nm, örneğin yakın-UV dalga boyu (UV-A) gereklidir. Ayrıca gerçek heterojen katalitik sistem (adsorbe edilmiş fazda ne homojen ne de fotokimya) için katalizin direkt foto aktivasyonunu koruyacak ışığı absorbe etmeyecek reaktifler kontrol edilmelidir [83].

3.4.3. Başlangıç Konsantrasyonu

Genel olarak kinetikler, orantılı olarak değişen r oranı ile nitelik θ ile sistemin heterojen katalitik karakterini doğrulayan Langmuir–Hinshelwood mekanizmasını izler. Seyreltilmiş çözeltiler için ($C < 10^{-3}$ M), $KC \ll 1$ olur ve reaksiyon zahiri birinci derecedendir, oysa $> 5 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonlar için ($KC \gg 1$), reaksiyon oranı maksimumdur ve sıfırıncı derecedendir [83].

3.4.4. Sıcaklık

Fotonik aktivasyon yüzünden fotokatalitik sistemler ısıtma gerektirmez ve oda sıcaklığında çalıştırılır. Gerçek aktivasyon enerjisi E_t sıfırdır, oysa zahiri aktivasyon enerjisi E_a ortalama sıcaklık aralığında ($20^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C}$) çoğu kez çok küçüktür (birkaç kJ/mol). Fakat çok düşük sıcaklıklarda ($-40^\circ\text{C} \leq \theta^\circ\text{C} \leq 0^\circ\text{C}$) aktivite azalır ve zahiri aktivasyon enerjisi E_a artar. Oranı sınırlayıcı aşama son ürünün desorpsiyonu olur ve E_a ürünün adsorpsiyon ısısına yönelir. Bu, çift fonksiyonel Pt/ TiO_2 fotokatalizörlerinin üzerinde uygulandığı, hidrojen (hidrojenasyon veya alkan – döteryum izotopik değişimi) içeren reaksiyonları kontrol etmektedir. Sıcaklık $\theta^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde arttığı ve suyun kaynama noktasına yöneldiği zaman reaktif A'nın ekzotermik adsorpsiyonu önemsiz olur ve oranı sınırlayıcı safha olmaya yönelir. Aynı şekilde aktivite azalır ve zahiri aktivasyon enerjisi Q_A 'ya negatif meyilli olur [83].

Sonuç olarak optimum sıcaklık genellikle 20 ve 80°C arasında olur. Bu niçin ışık konsantrator (toplayıcı) kullanan solar mekanizmanın soğutucuya gereksinimi olduğunu açıklamaktadır. Sulu ortamlarda uygulanan fotokatalitik reaksiyonlar için ve özellikle çevresel amaçlar (fotokatalitik su tasfiyesi) için ısının bulunmaması caziptir. Yüksek ısı kapasitesine sahip ısıtma suyunda atık enerjisine ihtiyaç yoktur. Bu, fotokatalizin niçin insinerasyondan daha ucuz olduğunu açıklamaktadır [83].

3.4.5. Radyan Akı

Reaksiyon oranı r radyan akı ϕ 'ye orantılıdır. Bu, reaksiyon mekanizmasında ışığa karşı uyarılmış elektrik şarjların (elektronlar ve delikler) katılımı ile katalitik prosesin aktivasyonunun ışığa karşı uyarılmış şeklini doğrulamaktadır. Fakat, belirli bir değerin üzerinde yaklaşık olarak tahmin edildi. Laboratuvar deneylerinde 25 mW/cm², reaksiyon oranı r $\phi^{1/2}$ 'ye orantılı olur. Optimum ışık gücü kullanımı r 'nin ϕ 'ye orantılı olduğu nüfuz alanına benzerdir [83].

3.4.6. Kuantum Verimi

Tanıma göre, saniye başına moleküldeki (veya saniye başına moldeki) reaksiyon değerinin oranı saniye başına fotonlardaki etkili fotonik akısına (veya saniye başına Einstein'de; bir Einstein fotonların bir molüdür) eşittir. Bu, fotokatalitik sistemin ani etkisi ile direkt olarak ilgili olan kinetik bir tanımlamadır. Onun teorik maksimum değeri 1'e eşittir.

- (i) Katalizin cinsine,
- (ii) Kullanılan deneysel şartlara (konsantrasyonlar, T , m ,...)
- (iii) Özellikle düşünülen reaksiyonun şekline göre geniş aralıkta değişebilir.

Bu parametre bilgisi temeldir.

- (i) Aynı reaksiyon için farklı katalizörlerin aktivitesini karşılaştırmak,
- (ii) Farklı reaksiyonların izafi fizibilitesini tahmin etmek

(iii) Prosesin enerjik (faal) verimini ve aynı maliyeti hesaplamak için birine imkan verir [83].

3.4.7. Oksijen Basıncının Etkisi

Reaksiyon çok safhalı olduğundan Po_2 'nin etkisini çalışmak sıvı faz reaksiyonlar için zordu. Genellikle oksijenin Henry Kanunu izleyerek çözündüğü sıvı fazda titanyum dioksit üzerinde adsorbe edildiği varsayılır. Eğer oksijen düzenli olarak beslenirse, onun miktarının titanyum dioksit üzerinde sabit olduğu varsayılabilir ve zahiri oran sabitine katılabilir. Aslında zahiri oran sabiti güç akımının (mW/cm^2 'de ifade edilen) ve oksijen miktarının bir fonksiyonudur [83].

3.5. AOP Reaktörleri

O_3/UV ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sistemlerine dayalı oksidasyon arıtımlarının benimsenmesi, yerinde UV kaynağı kullanımını ve uygun fotokimyasal reaktörlerin kullanımını gerektirmektedir [80].

Çoğunlukla reaktör dozaj miktarı tayin edilmiş hidrojen peroksitle iyi bir karışıma olanak tanıyan bir donanımla bulunmaktadır. Fotoreaktör tasarımında kuvars kaplama (ev lambası) ve reaktör duvarları arasında yol uzunluğunun doğru ayrılmasına dikkat edilmelidir. Genellikle solüsyon ile absorplanması gereken yayılmış ışığın %90'ından daha fazlası benimsenen kuraldır. Yol uzunluğunun doğru ayrılması yansımali reaktör duvarlarının kullanılmasını yararsız kılar. Pahalı oldukları için yansımali özel materyallerin kullanımı tartışmalı noktadır ve reflektörlerin faydaları askıda partikülleri içeren atıksular durumunda kirlenmeyi kolaylıkla azaltabilir veya giderebilir. Kirlilik problemi kuvars kaplama için daha uygundur. İşlem süresince temiz kalması gereklidir. Bu amaç için çoğunlukla reaktör kuvars kaplama temizleme mekanizması ile birlikte bulunur. Ozon (O_3/UV) katıldığı zaman bir gaz – sıvı kolektör (örneğin serpme mekanizması) gerekli olmaktadır. Çoğu durumlarında substrat tüketimi için optimum kalış süresi basitleştirilmiş birinci derece kinetikler vasıtayla saptanmaktadır, oysa tam ölçekli reaktörler için sırasıyla H_2O_2 ve O_3 için oksidant dozaj değerleri aralığı 2.0×10^3 : 1.5×10^4 mg/L ve 60 :

2.4×10^4 mg/L arasında kabul edilmektedir. Çoğunlukla ticari reaktörlerde $40 - 1.5 \times 10^3$ W'lık UV lambalar vasıtasıyla 5:100 W/L aralığında optimum spesifik güçler kullanılmaktadır [80].

Düşünülen reaksiyona bağlı olarak değişik fotoreaktörler seçilebilir [83]:

- Sabit – yataklı fotoreaktörler
- Herbiri mekanik olarak veya manyetik olarak karıştırılmalı çamur kesikli fotoreaktörler

3.5.1. Çok Safhalı (Solar) Fotoreaktörler

Üzerinde tanımlanan fotokatalitik reaksiyonların değişik tiplerini üretmek için sabit yatak, manyetik veya mekanik olarak karıştırılmış çamurlar, fotoreaktörün duvarları üzerinde veya membranlarda veya cam bilyalar üzerinde veya cam elyafı kaplamalar üzerinde demirlenen katalizör partikülleri, küçük küresel peletler (topraklar) vs. değişik şekiller altında kullanılan katalizörlerle fotoreaktörlerin farklı tipleri yapıldı. Ana amaç akışkan ortamdan katalizin kolay ayrımını yapmaktır, bu nedenle titanyum dioksiti beslemek ve çok ince partiküllerin filtrasyonunu önlemek gereklidir [83].

TiO₂ – kaplı boru fotoreaktörler, halka biçiminde ve helezon şeklinde fotoreaktörler, düşen – film fotoreaktörler gibi değişik mekanizmalar geliştirildi. Şu ara iki sistem ticarileşmektedir. Biri toz TiO₂'yi kullanır ve atıksu arıtımının pazarını etkilemektedir. Silindirik UV lamba kullanan diğer bir sistem olarak TiO₂, fiber glas ızgara dokuması üzerinde beslenir. Çok yakınlarda yeraltısuyundan 2,4,6-trinitrotoluen giderimi için ultraviyole oksidasyon metodlarının değerlendirilmesi yapıldı. Bu metodlar toz TiO₂/UV, O₃/UV, H₂O₂ + ilave kimyasal madde/UV idi. Heterojen fotokatalizin en ekonomik olduğu bulundu. Ayrı eleştiriler bu değerlendirmede yapılmasına rağmen heterojen fotokatalizin diğer oksidasyon prosesleri ile ekonomik olarak rekabet edebilen bir metod olarak görüldüğü çıkmaktadır [83].

En etkili fotokatalizörler dünya yüzeyindeki toplam güneş enerjisinin sadece yaklaşık %3'nü absorbe eden kristal şeklindeki örneklerdir. Buna rağmen büyük – ölçekli testler yapılmakta veya değiştirilmektedir ve hala Kuzey Amerika, İsrail ve Avrupa'da su arıtımının maliyetini tahmin etmek için veriyi toplamada kullanılmaktadır. Daha düşük teknolojik eleman maliyetine sahip, gelen ışığı toplamayan solar reaktörler yansıtıcı yüzeylerde foton kayıplarını giderir ve yayılmış güneş ışığını kullanır. Konsantrasyonsuz sistemler için tahminler solar fotonların UV lambalardan fotonlardan daha düşük bir maliyetle kullanılabildiğini sonuçlandırdı [84].

3.6. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar

Fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle literatürde çok farklı alanlarda çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar aşağıda sunulmaktadır.

Genellikle yarı iletken fotokataliz organik kirleticilerin kısmi veya tam mineralizasyonuna yol açar. UV/VIS ışına üzerinde yarı iletkenler hava/O₂ ve su varlığında redoks reaksiyonları kataliz eder. Burada iki model boya Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16 'nın fotodegradasyonu için etkili bir katalizör olarak yarı iletken ZnO'nun potansiyeli ve fotokimyasal Fenton reaksiyonun kullanılan reaktörde uygulanabilirliği incelendi. Fotodegradasyon boyutu hakkında kataliz yükü, başlangıç boya konsantrasyonu, UV–radyasyon yoğunluğu gibi proses parametrelerinin etkileri araştırıldı. Renk gideriminin yanı sıra COD'nin önemli azaltımı başarıldı. Degradasyon için Langmuir–Hinshelwood modele dayalı oran denklemi önerildi [81].

Bu çalışma sonucunda; katalizör olarak ZnO ile Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16 'lı sulu çözeltilerden boyaların giderilmesi büyük ölçüde başarıyla sağlandı. Ayrıca renklerin giderimi reaksiyona eş zamanlı olarak çözülmüş organiklerin en azından kısmen oksitlendiğini önerirken COD'yi azalttı. Oksidasyon prosesi hava, su, bir fotokatalizör ve UV radyasyonunu gerektirdi. Genellikle PCD (fotokatalitik degradasyon) veriminin katalizör yüklemenin sınır değere çıkması ile

arttığı , başlangıç boya konsantrasyonu ile azaldığı ve UV ışık yoğunluğuna yol açan katalizördeki artışla artacağı, fotokimyasal Fenton reaksiyonlarında Fe^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit minerallerinin sistemdeki sirkülasyonlarının etkili sağlanamamasından dolayı verimin düşük olduğu bulundu. Çalışmalarda kullanılan iki boyadan Reactive Red 180, Reactive Orange 16'ya kıyasla daha hızlı parçalandı. Langmuir–Hinshelwood modelini kullanarak PCD için sahte-birinci derece kinetikleri izleyen oran denklemi ve oran – sabitleri saptandı. Kinetik model hidroksil radikal saldırısına dayandırıldı. Birkez geri kazanılmış katalizörün verimi yeni katalizörden %58,9'a kadar azaltıldı [81].

D.Georgiou et al. UV ışığı ve H_2O_2 ile birkaç azo boyasının degradasyonunu araştırmışlardır. Levafix ve remazol grubu yağın olarak kullanılan 5 tane boyanın 120 W (253.7 nm) UV lamba ile 20-30 dakika aydınlatılması ile toplam renk giderimi başarılmıştır. Çalışmalarında TOC'nin %80'i ve bütün aromatik halkalar 120 dakika aydınlatma ile tamamen yok edilmiştir. [92]

Poulios ve Tsachpinis, farklı yarı iletken oksitler P-25 Degussa TiO_2 , UV-100 TiO_2 , ZnO ve TiO_2/WO_3 kullanarak Reactive Black 5'in PCD'sini incelediler. 4 paralel siyah ışık mavi fluorasan tüpler UV–ışık kaynağı olarak kullanıldı. Renk giderim projesi TiO_2/WO_3 ile en yavaştı ve ZnO ile en hızlıydı. Fotokatalitik pH 6 civarında maksimuma ulaştı. Degradasyon oranı Langmuir–Hinshelwood modeline dayalı sahte birinci derece kinetikleri izledi [85].

Yapılan bir çalışmada; oksijenlendirilmiş – UV – ZnO sisteminde hemen hemen Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16' nın toplam renk giderimi yaklaşık 60 dk'lık reaksiyon zamanında gözlemlendi. 120 dk'ya kadar fotokimyasal arıtım sürerken her iki boya için de %85'den daha yüksek mineralleşme gözlemlendi. Aynı periyot süresince kalıntı keskin toksisite sadece Reactive Red 180 için önemli bir şekilde azaltıldı. Test edilen reaktif boyalar için ZnO yarı iletkenin kristal TiO_2 ile gözlenenden daha iyi bir verim sergilendiğini gösteren faktöryel dizayn ile sistematik bir optimizasyon çalışması yapıldı. Birleştirilmiş TiO_2 – ZnO sisteminde sinerjik etki gözlemlendi [82].

Son zamanlarda TiO_2 kullanarak boyaların fotokimyasal degradasyonunun birkaç çalışması bildirildi [86, 87, 88, 89, 90, 91]. Bütün durumlarda boyanın toplam degradasyonunu neredeyse uyaracak 60dk'dan daha uzun reaksiyon zamanları gereklidir. Fakat genellikle reaksiyonların ilerlemesi onun maksimum absorpsiyon dalga boylarında sadece boyanın yok olmasını kontrol ederek takip edilir; bu nedenle bildiğimiz kadarıyla boyanın gerçek mineralizasyonu veya toksisiteki azalmalar hakkında bilgi bildirilmemektedir [82].

Yapılan başka bir çalışmada ise; reaktif azo boyası ve tipik boya banyosu kullanarak UV ışığının varlığında ve yokluğunda Fenton ve Fenton gibi indikatörlerle (ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), tekstil endüstrisi boya banyosu atıklarının ileri arıtımla arıtılabilirliği araştırıldı. Çoğu fotokatalitik çalışma fotokatalizör olarak ZnO Fluka kullanırken, Fe^{+3} -Z ile foto fenton çalışmaları da gerçekleştirilerek katalizör değerlendirmesi daha geniş yapıldı. Bu farklı iki çalışma örneğinden de anlaşıldığı üzere ZnO daha etkili bir katalizör olarak ortaya çıktı. Deneysel koşullar altında $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar oranı 20:1'ken ve 15 dakikalık UV ışıması ile tam renk giderimi ve %66'lık organik karbon ayrışması sağlanabilir. Arıtılmış çözeltilerdeki artmış bulunan çözünmüş katı, boya/yıkama prosesindeki atıkların tekrar kullanılması için uygun membran sisteminin gerekliliğini oluşturur [87].

Ticari ZnO üç farklı ticari tipinin fotokatalitik aktivitesi araştırılarak Degussa P-25 TiO_2 ile ve Fe^{+3} -Z katalizörü ile karşılaştırıldı. Fotokatalitik deneyler için enerji kaynağı olarak solar ışık kullanıldı. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, kataliz yüklü, ZnO ve TiO_2 üzerine adsorpsiyon, Foto fenton yaklaşımı, ışık yoğunluğu ve farklı ticari katalizörlerle fotokatalitik aktivitesi incelendi.

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Deneysel Çalışma

Tekstil endüstrisinde yaygın bir şekilde ticari boyar madde olarak kullanılan azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) ve Reaktif Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16)'nin sulu çözeltilerinde renk giderim verimlerinin araştırılması amacıyla, fotokatalitik yöntemlerle oksidasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle farklı tip yarı iletken katalizörler (ZnO Fluka, ZnO Sigma, ZnO Aldrich, TiO₂ P25), farklı dalga boyunda ışınım yapan üç farklı (UVC, UVA-Blue ve UVA-White) lamba tipi kullanılarak katalizör tipi ve ışığın dalga boyu etkisi tespit edilmiştir.

Her iki boyar madde çözeltisi için Fe⁺³ ile modifiye edilmiş Zeolit katalizörü (Fe⁺³-Z) kullanılarak fotokatalitik Fenton oksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan fıskiye tip reaktör düzeneğinin fotokatalitik Fenton oksidasyon çalışmalarına uygunluğu ve renk giderim verimlerine etkisi araştırılmıştır. Fotokatalitik Fenton oksidasyonu reaksiyon parametrelerinin (Fe⁺³-Z, H₂O₂ ve UVC) her birinin reaksiyona etkisi farklı çalışmalarla incelenmiştir.

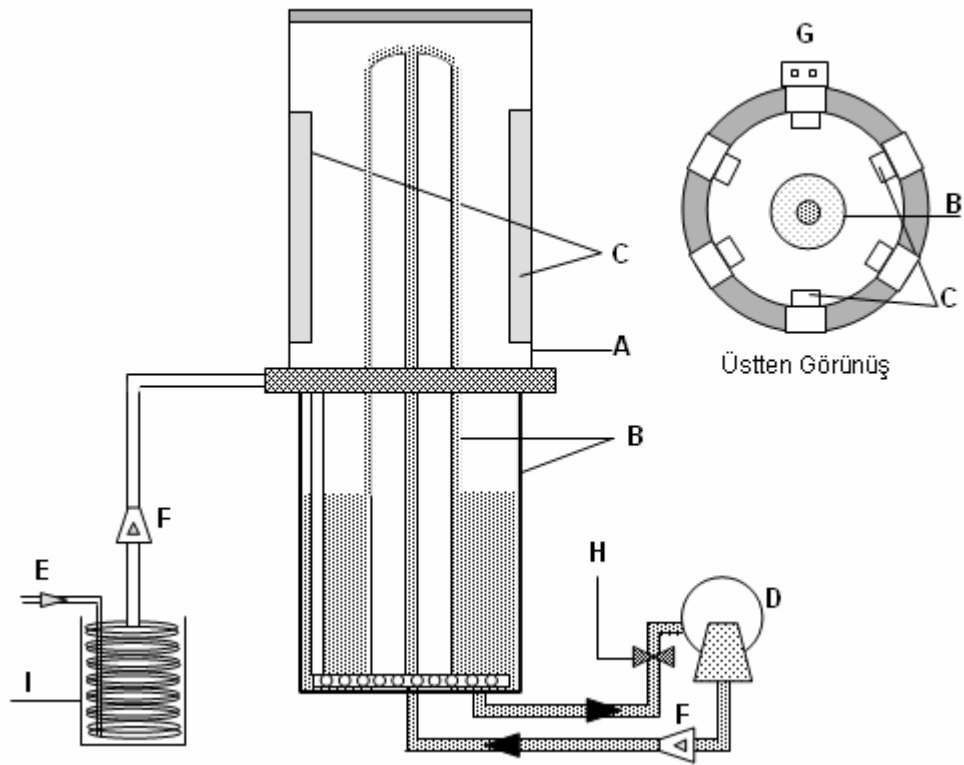
Çalışmalar neticesinde uygun yarı iletken katalizör ve lamba tipinin seçiminden sonra yarı iletken katalizör konsantrasyonundaki ve Fe⁺³-Z konsantrasyonundaki değişimlerin renk giderim verimine etkisi incelenmiştir. Başlangıç boyar madde çözeltisi konsantrasyonunun artırılmasının renk giderim verimine tesiri belirlenmiş ve yanan lamba sayısı azaltılarak ışık şiddetinin reaktör kinetiğine etkisi incelenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca TOC analizi ile prosesin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde fıskiye tip fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizörler, Fe^{+3} -Z katalizörü, Reactive Red 180 (RR 180) ve Reactive Orange 16 (RO 16) boya çözeltileri ile gerekli olan kimyasal maddeler ve diğer analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneyisel çalışmalarda fıskiye tip cam reaktör sistemi kullanılmıştır. Sirkülasyonlu fıskiye tip reaktör sistemi Şekil 4.1' de gösterilmektedir. Sistem 18 cm boyunda ve 13 cm çapında cam hazne ve bu hazne içinde yekpare şekilde yerleştirilmiş 50 cm boyunda, 3.5cm dış çapında ve 1 cm iç çapında fıskiyeden oluşmaktadır. Proseste sirkülasyon peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik proseste oksidasyonu hızlandırmak için reaktör tabanına difüzör yerleştirilerek sisteme 1L/dk debide hava verilmiştir. Deneylerde gerekli durumlarda reaktördeki işlem süresince zamana bağlı olarak lambalardan ortaya çıkacak sıcaklık artışını önlemek amacıyla hava, buz banyosunda soğutularak sisteme gönderilmiş ve çözelti sıcaklığı $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ 'de sabit tutulmuştur. Fotokatalitik Fenton proseslerinde ise sıcaklık, gelen havanın sıcak su banyosu vasıtası ile ısıtılmasıyla $30^{\circ}\text{C} \pm 1$ 'de tutulmuştur.



A:Lamba düzeneği

F:Debimetre

B:Fıskiye cam reaktör

G:Açma/kapama anahtarı (Lambalar için)

C:UV–C veya UV–A Lambalar

H:Numune alma vanası

D:Peristaltik pompa

I:Soğutma kabı

E:Hava

Şekil 4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Sürekli Fıskiye Tip Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi [94].

4.2.2. UV Lamba Sistemi

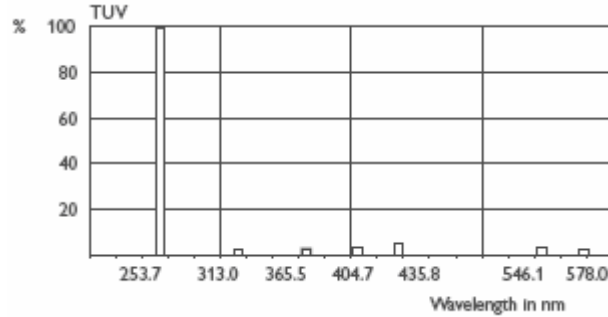
Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindirik şeklinde olup yüksekliği 32 cm ve çapı 15 cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak sağlamaktadır.

Işık kaynağı olarak proste farklı dalga boylarına sahip üç yapay tip UV lamba seti kullanılmıştır. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on illumination -CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

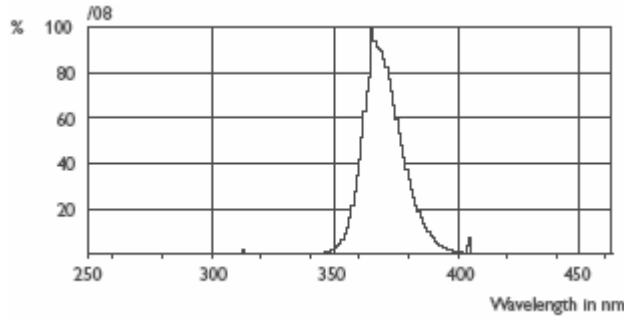
- > UV-A 315–400 nm
- > UV-B 280–315 nm
- > UV-C 100–280 nm

Bu sınıflandırmaya göre, 3 farklı tip lamba kullanılmıştır (UVC, UVA-W, UVA-B). 6 adet 8W 'lık bu lambaların hepsinin uzunluğu 21.2 cm ve çapları 15 mm'dir. Başlıca 254nm dalga boyunda (UV C) ışık yayan Philips TUV 8W FAM tipi lambaların toplam ışık şiddeti 3.754 mW/cm^2 'dir. Diğerleri başlıca 365nm dalga boyunda ışık yayan UVA-W model TL 8W/05 FAM ve UVA-B model Philips TL 8W/ 08 FAM lambalardır. Işık şiddetleri sırasıyla 2.838 mW/cm^2 ve 5.256 mW/cm^2 dir.

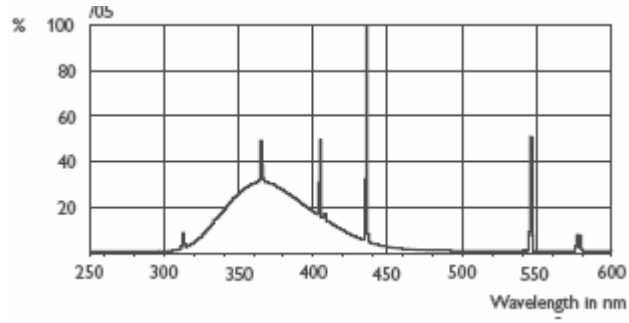
UV lambaların üreticisi (Philips) nin öngördüğü spektral dağılımları [95] her bir lamba için (UVC, UVA-B, UVA-W) Şekil 4.2.' de verilmiştir.



(A) UVC



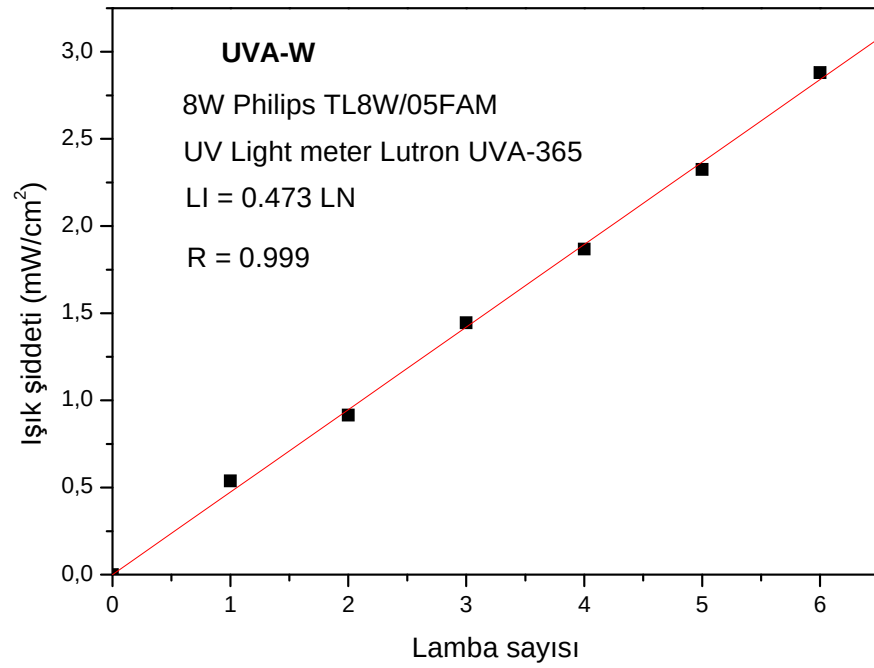
(B) UVA-B



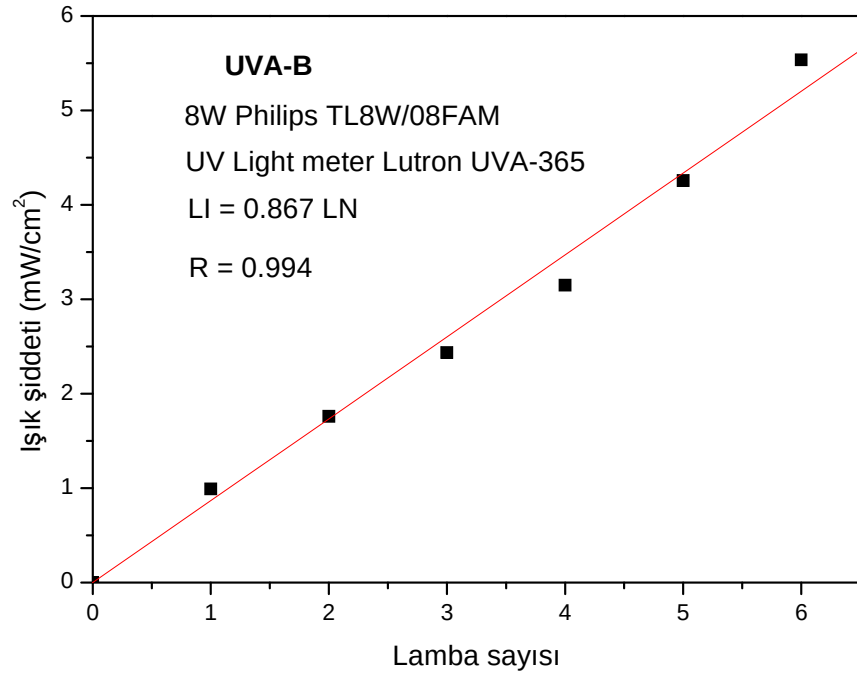
(C) UVA-W

Şekil 4.2. (A) UVC, (B) UVA-B, (C) UVA-W Dalga Boyu Dağılım Spektrumları

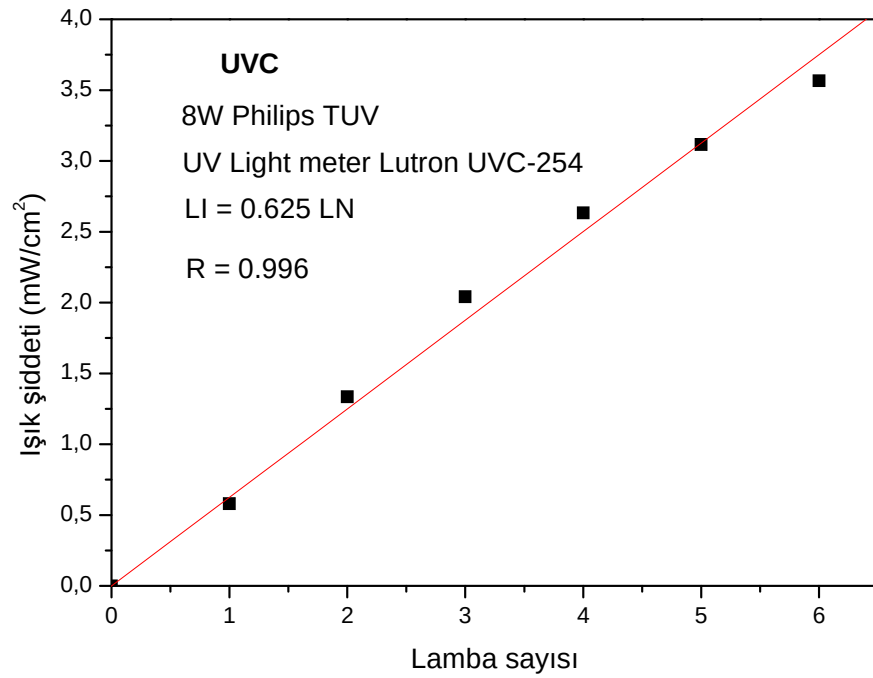
Ölçüm için lambalar sırasıyla yakılmış ve her bir lamba sayısı için; sensör lambalara direk yöneltilerek ve alınan ölçümlerin ortalaması alınarak bir değer bulunmuştur. Bu değerler lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. Grafikler Şekil 4.3. A,B,C' de gösterilmektedir.



A



B



C

Şekil 4.3. (A)-(B)-(C) UVA-W, UVA-B ve UVC Lambaların UV Light Meter İle Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafikleri

4.2.3. Yarı İletken Fotokatalizörler

Deneyisel aşamalarda fotokatalizör olarak Tablo 4.1. deki özelliklere sahip yarı iletken tozlar firmalardan alındığı gibi kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Yarı İletken Katalizör Özellikleri

Yarı İletken	Parçacık Boyutu	Yüzey Alanı m ² /g
ZnO Fluka	<3.5 µm	5.5
ZnO Sigma	<1 µm	9
ZnO Aldrich	<100 nm	15–25
TiO ₂ P25	~ 21 nm	50±15

4.2.4. Fe⁺³ – Z Katalizörü

Foto fenton reaksiyon çalışmaları için Bigadiç bölgesinden temin edilen doğal zeolit 40 – 80 mesh tane boyutuna kadar kırılıp elenerek Fe⁺³ ile yükleme işlemine tabii tutulmuştur.

4.2.4.1. Katalizörün Hazırlanması

Kırılarak tane boyutu 40 – 80 mesh' e indirilen Bigadiç bölgesi kaynaklı doğal zeolitten alınan 10 g'lık örnek, 250 mL'lik erlene koyularak üzerine 100mL 0.02M'lık Fe(NO₃)₃.9H₂O çözeltisi ilave edilmiştir. Ağız bölgesi kapatılan erlen ısıtıcılı çalkalama cihazında 60°C'de 6 saat çalkalamaya bırakılmıştır. Çalkalama süresi sonunda erlen bir süre zeolit taneciklerinin tabana çökmesi için dinlendirilmiş, daha sonra erlende sadece zeolit tanecikleri kalacak şekilde demirli çözelti ayrılmıştır. Erlendeki zeolit saf su ile iki defa yıkanarak saf su ayrılmıştır. Erlen içerisine tekrar 100mL 0.02M'lık Fe(NO₃)₃.9H₂O çözeltisi koyularak ısıtıcılı çalkalayıcıda ikinci defa 60°C'de 6 saat süresince çalkalamaya bırakılmıştır. Bu işlem toplam 24 saat olacak şekilde 4 (dört) defa ardışık olarak tekrarlanmıştır. Son yıkama işleminden sonra demir ile 4 defa yüklenmiş zeolit filtre edilerek 105°C'de etüvde kurumaya bırakılmıştır.

İşlemler sonrasında demir iyonu konsantrasyonu ölçülmüş ve Eşitlik 4.1. kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır, hesaplanan değerler Tablo 4.2. de verilmiştir. 24 saat süre sonunda yükleme kapasitesinin 28mg Fe³⁺/g zeolit olduğu görülmüştür.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (4.1);$$

C_o =Fe³⁺,ün başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t =Yükleme sonrasında Fe³⁺ konsantrasyonu (mg/L)

M =Kullanılan zeolit miktarı (mg)

V =Fe³⁺ çözelti hacmi (L)

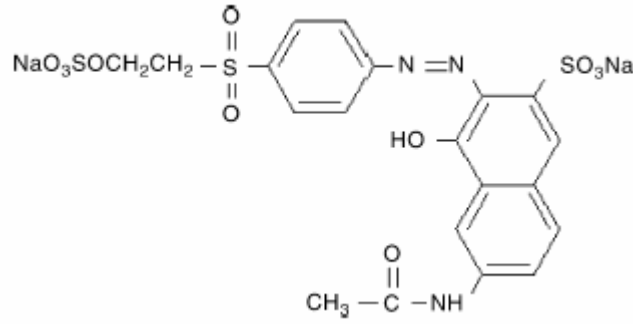
q_t =Yükleme kapasitesi (mg/g)

Tablo 4.2. Zeolit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe³⁺ Konsantrasyonu

Zaman (dk)	mg Fe ³⁺ /g Zeolite
0	0
6	7.2
12	15
18	21.4
24	28

4.2.5. Kullanılan Boyalar ve Yapıları

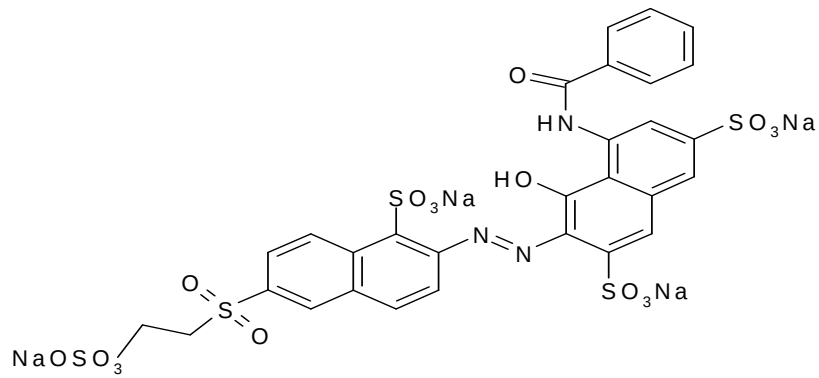
Fotokatalitik oksidasyon (PO) prosesinde kullanılan Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16, boyalarının kimyasal yapıları, özellikleri ve molekül ağırlıkları aşağıda verilen Şekil 4.4. ve 4.5.' te sunulmaktadır. Bu boyalar Dystar tarafından üretilmektedir ve firmanın Türkiye’de bulunan dağıtıcı firmasından temin edilmiş ve saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanılmıştır.



Molekül Formülü : $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$

Molekül Ağırlığı : 617.54 g/mol

Şekil 4.4. Reactive Orange 16'ın Formülü ve Yapısal Özellikleri



Molekül Formülü: $C_{29}H_{19}N_3Na_4O_{17}S_5$

Molekül Ağırlığı: 933.7 g/mol

Şekil 4.5. Reactive Red 180'nin Formülü ve Yapısal Özellikleri

4.2.6. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyisel çalışmalardan fotokatalitik Fenton reaksiyonlarını gerçekleştirmek için sistemde H_2O_2 (Merck) ve zeolitin demir iyonu ile yüklenmesi maksadıyla $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Riedel-de Haen) kullanılmıştır.

4.2.7. Kullanılan Diğer Cihazlar

Deneylerin farklı aşamalarında kullanılan araç ve ölçüm cihazları aşağıdaki gibidir;

- Fotometre (Hach Lange DR 2800)
- UV-Visible Spektrofotometre (Hach Lange DR 5000)
- Hassas Terazı (Sartorius)
- Peristaltik Pompa (Masterflex)
- pH Metre (WTW)
- Santrifüj (Hettich EBA 20)
- TOC ölçüm Cihazı (HachLange–IL 550)
- Saf Su Cihazı (Milipore)
- UV ışık ölçer (LT Lutron UV lightmeter UVA-365 ve UVC-254)

4.3. Deneysel Metot

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere, fotokatalitik reaktörde renk giderim verimleri araştırılacak olan Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16 boyar maddelerinin her biri için 500 mg/L konsantrasyonlarda 10 L hacminde stok sulu çözeltileri hazırlanarak, laboratuvar koşullarında, oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda muhafaza edilmiştir.

Her bir çalışma için çözelti konsantrasyonları, stok çözeltisinden alınan belirli miktarın saf su ile seyreltilmesi suretiyle hazırlanmış ve deneysel çalışmanın hassasiyetini korumak amacıyla, hazırlanan bu seyreltik çözeltinin başlangıç konsantrasyonu fotometre yardımı ile ölçülerek istenilen değerde olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Gerçekleştirilen fotokimyasal oksidasyon çalışmalarında hazırlanan deney çözeltileri, reaktör sistemine koyularak peristaltik pompanın çalıştırılmasıyla sirkülasyonlu fıskiye cam reaktör kısmının tüm yüzeyinden akışı temin edilmiştir. Daha sonra optimum olarak belirlenen katalizör miktarı sisteme ilave edilerek

reaktör peristaltik pompa yardımıyla 500 mL/dk akış hızına ayarlanmış, sirkülasyonla katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorbsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon 10 dakika ışısız karanlık ortamda sirküle edilmiştir. Başlangıç numunesi 5mL olarak sistemden alındıktan sonra UV lambaların tamamı açılarak reaksiyon başlatılmıştır. Deney süresi 90 dakika olarak belirlenmiş ve her 15 dakikada 5 mL'lik numuneler alınmış ve numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 5000 rpm' de 10 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüj işleminden sonra tüplerden alınan numuneler fotometre ölçüm hücresine 0.45µm' lik bir mikro filtreden geçirilerek koyulmuş ve boya çözeltisinin renk giderimi, fotometre ölçümünden elde edilen absorbans değeri yardımıyla araştırılmıştır.

Fotokatalitik Fenton reaksiyon çalışmalarında, reaktöre konulan boyar madde çözeltisine Fe^{+3} -Z ilave edildikten sonra 5 dakika ışısız karanlık bir ortamda katalizör ile çözeltinin homojen karışımını temin etmek ve katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorbsiyon dengesinin oluşması için sirkülasyon işlemi peristaltik pompanın 500mL/dk akış hızında ayarlanması ile yapılmıştır. Daha sonra sisteme H_2O_2 ilave edilerek UV lambalar açılmıştır.

4.4. Analiz Metodu

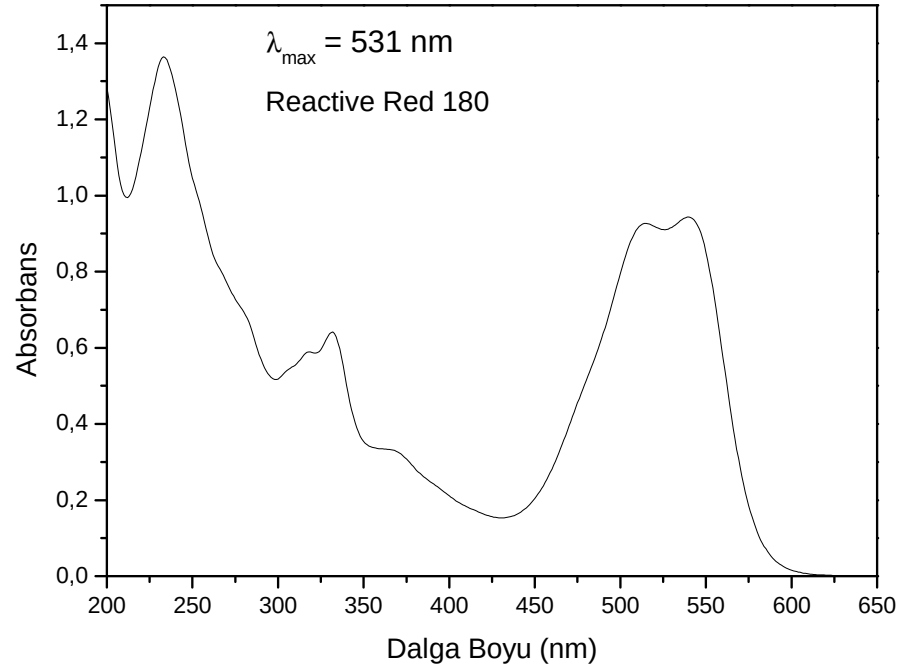
Deneylerde alınan numunelerdeki boyar madde konsantrasyonlarının saptanması amacıyla UV–VIS spektrofotometrede 50 mg/L konsantrasyonundaki boyar madde sulu çözeltilerinin 200–650 nm arasında maksimum absorbans yaptığı dalga boyları belirlenmiştir. Her bir boya için maksimum absorbans dalga boyu görünür bölge için $\lambda_{max}=491$ nm (Reactive Orange 16) ve $\lambda_{max}=531$ nm (Reactive Red 180) olarak tespit edilmiştir. Boyaların dalga boyu ve absorbans eğrileri Şekil 4.6. ve 4.7.'da verilmektedir.

Bu şekillerde gösterilen eğrilerde saptanan maksimum dalga boyunda konsantrasyon – absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş olup, bu grafikler her bir boya çözeltisi için Şekil 4.8. ve 4.9.'de gösterilmektedir. Bu grafikler yardımıyla boyaların absorbans değerleri fotometre ile ölçülmüş ve konsantrasyon

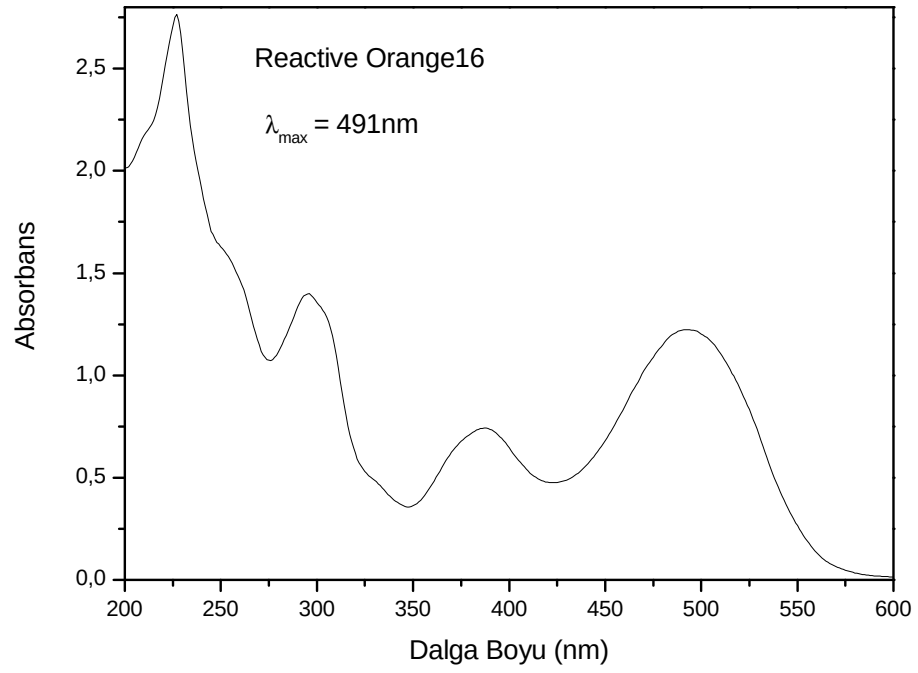
hesaplamaları yapılmıştır. Daha sonra belirlenen konsantrasyon değerlerinden boyar maddelerin renk giderim verimleri (RGV) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$RGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (4.2);$$

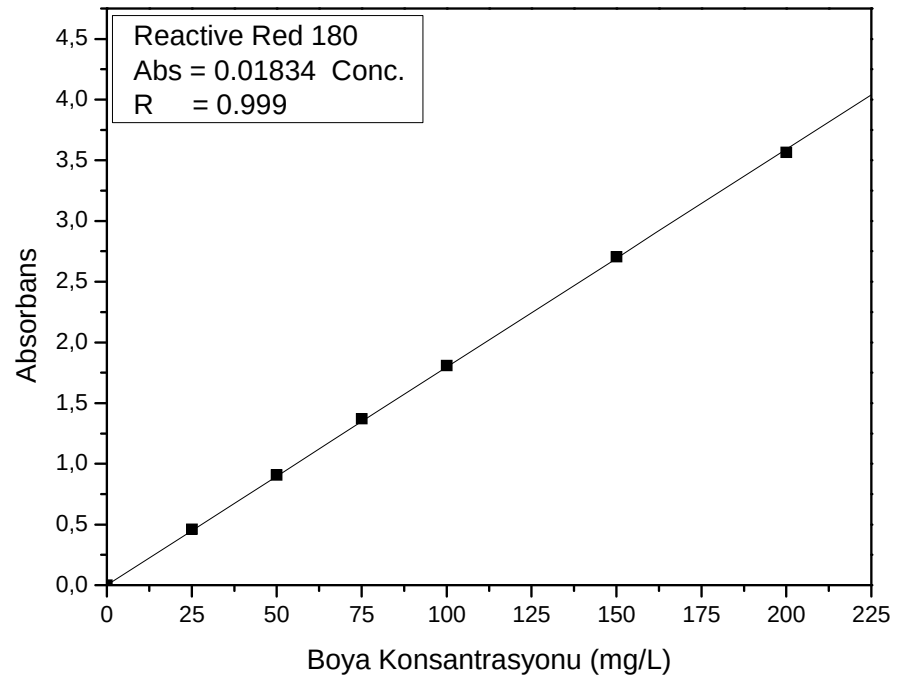
Burada C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve t anındaki boyar madde konsantrasyonlarıdır.



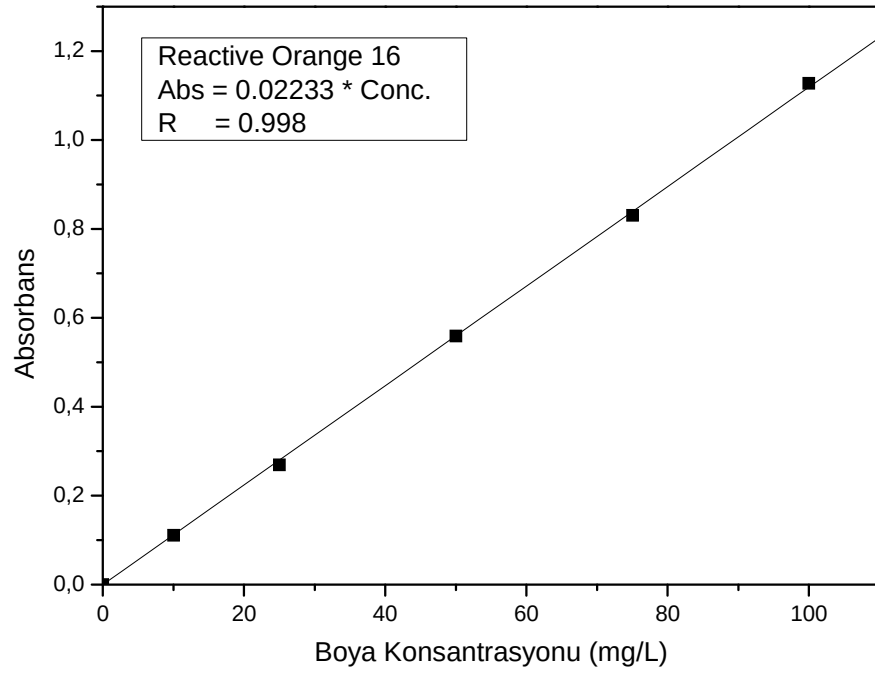
Şekil 4.6. Reactive Red 180 İçin Dalga Boyu – Absorbans Eğrisi



Şekil 4.7. Reactive Orange 16 İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi



Şekil 4.8. Reactive Red 180 İçin Absorbans – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği



Şekil 4.9. Reactive Orange 16 İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği

Ayrıca mineralizasyon çalışması için boyar maddelerdeki renk oluşumuna neden olan kromofor grupların yanında kirlilik oluşturan organik maddelerin tümünün giderimi TOC (Toplam Organik Karbon) analizi ile tayin edilmiştir. TOC analizi standart metodlara [96] uygun olarak Combustion Infrared metodu prensibine göre çalışan HachLange–IL 550 cihazında Potasyum Hidrojen Ftalat kimyasalı ile kalibre edilerek gerçekleştirilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

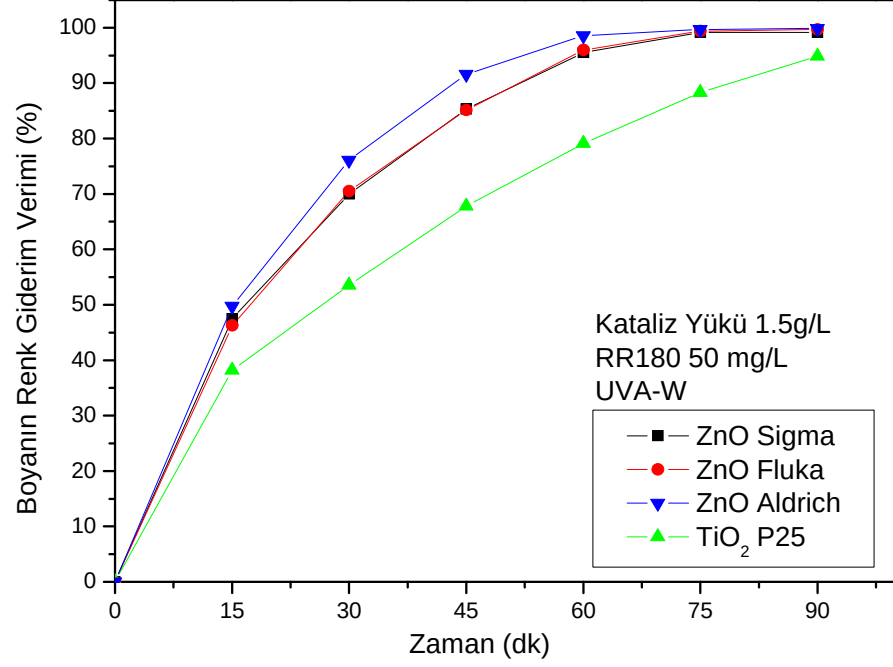
Bu çalışmada Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16 çözeltilerinin fotokatalitik oksidasyonla renk giderim verimlerinin araştırıldığı proste, farklı dalga boylarında UV lambalar (UVA-B, UVA-W ve UVC) ile birlikte optimum katalizör tipi, katalizör yükü ve uygun dalga boyundaki ışığın renk giderim verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Her iki boyar madde çözeltisi için Fe^{+3} -Z ile gerçekleştirilen fotokatalitik Fenton reaksiyonlarının renk giderim verimi ile ZnO ve TiO_2 katalizleri eşliğindeki foto kimyasal oksidasyon deneylerinin renk giderim verimleri karşılaştırılmış ve reaktörün kataliz cinsine uygunluğu araştırılmıştır. Reactive Red 180 boya çözeltisi için başlangıç boya konsantrasyonun ve ışık şiddetinin renk giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. $\text{Fe}^{+3}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ile UVA-W ve UVC dalga boylarında homojen reaksiyon gerçekleştirilmiş, ayrıca TOC analizi için optimum şartlar altında Reactive Red 180 boya çözeltisinin minerilizasyon verimi araştırılmıştır.

5.1. Heterojen Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler

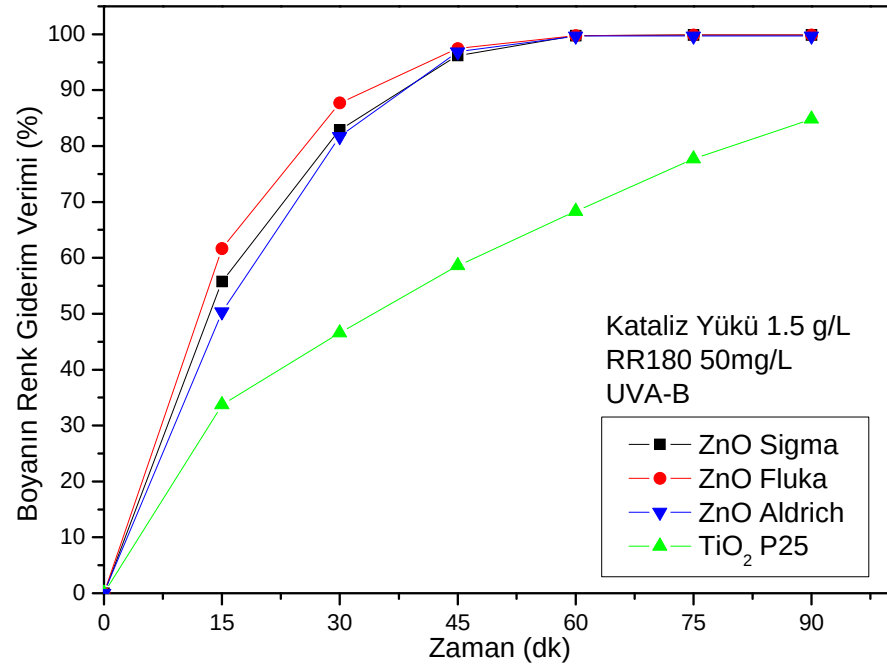
5.1.1. Yarı İletken Katalizör ve Lamba Tipi Seçimi

Bu çalışmadaki fotokatalitik oksidasyon deneylerinde iki ayrı tip yarı iletken katalizör (TiO_2 ve ZnO) seçilmiştir. Başlangıç çalışmalarında ZnO katalizörünün 3 farklı ticari tipi ve TiO_2 P25 ile çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda 50 mg/L Reactive Red 180 ve 50 mg/L Reactive Orange 16 boyar madde başlangıç konsantrasyonunda ve 1,5 g/L kataliz miktarında UVA-W, UVA-B ve UV-C olmak üzere 3 ayrı lamba tipinde gösterecekleri fotokimyasal renk giderim verimleri ve bu üç yapay ışığın katalizörler üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Çalışmalara ilişkin Şekil 5.1. a, b, c olarak verilen grafiklerde katalizör tipinin tayininde kullanılan 4 farklı katalizörün, 3 farklı dalga boyuna sahip ışık şiddetindeki 90 dakikalık reaksiyon zamanına karşı, fotokatalitik renk giderim verimi üzerine etkileri ve UV

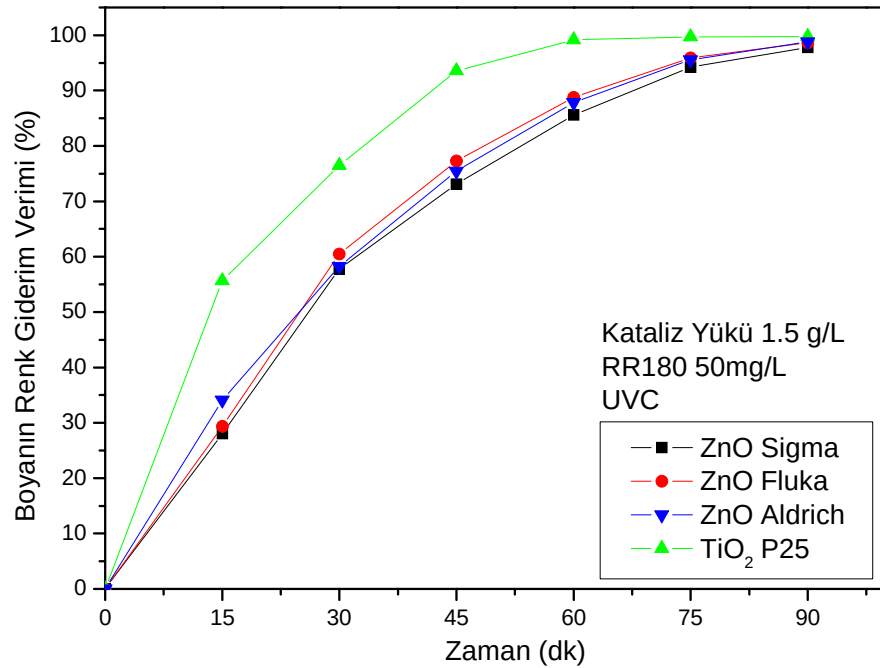
lambalara ilişkin uygun dalga boyundaki ışığın belirlenmesinde UV-A White, UV-A Blue ve UV-C lambalarının katalizör üzerinde gösterdiği aktivite görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

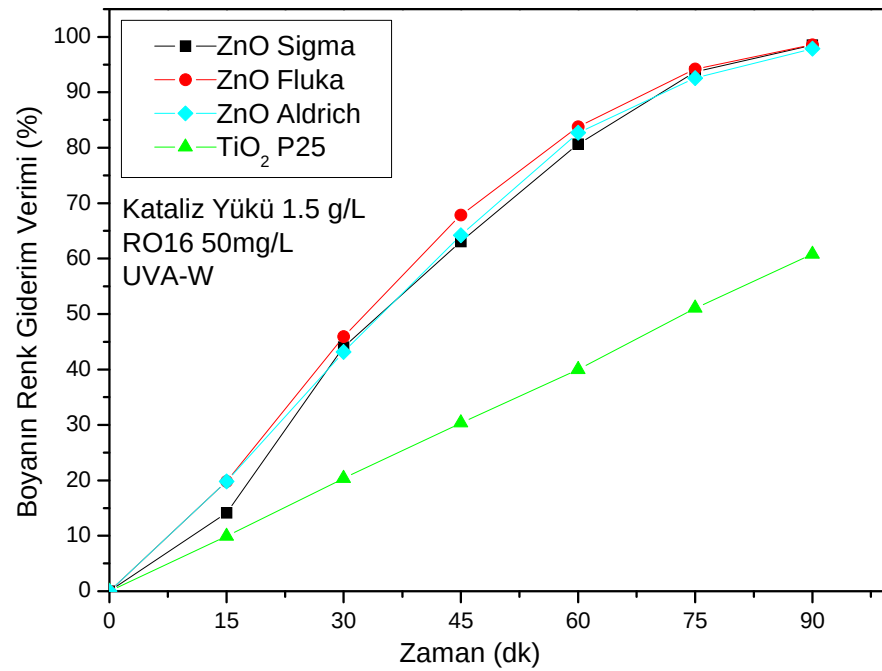
Şekil 5.1. Farklı Lamba Tipinde Yarı İletken Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) UV–A White’da Katalizör Tipi Tayini; (b) UV–A Blue ’de Katalizör Tipi Tayini; (c) UV–C’de Katalizör Tipi Tayininin Birleşik Gösterimi

Şekil 5.1.’de TiO₂ P25 katalizörü ve ZnO katalizörlerinin, 3 farklı dalga boyundaki ışık etkisi altında renk giderim verimleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere ZnO’nun 3 farklı ticari tipi arasında UVA-W, UVA-B ve UVC dalga boylarındaki lamba ışıkları altındaki renk giderim verimleri benzer olmasına rağmen, TiO₂ P25 katalizörü UVC dalga boyundaki ışık etkisi altında UVA’ ya kıyasla UVC ışık şiddetinde ZnO katalizörlerinden daha yüksek renk giderim verimi sağlamıştır. Şekil 5.1. a ve Şekil 5.1. b’ den açıkça görüldüğü üzere UV-A’ nın 2 farklı dalga boyunda ZnO katalizörü, TiO₂ P25’ den daha yüksek verim değerlerine ulaşmıştır.

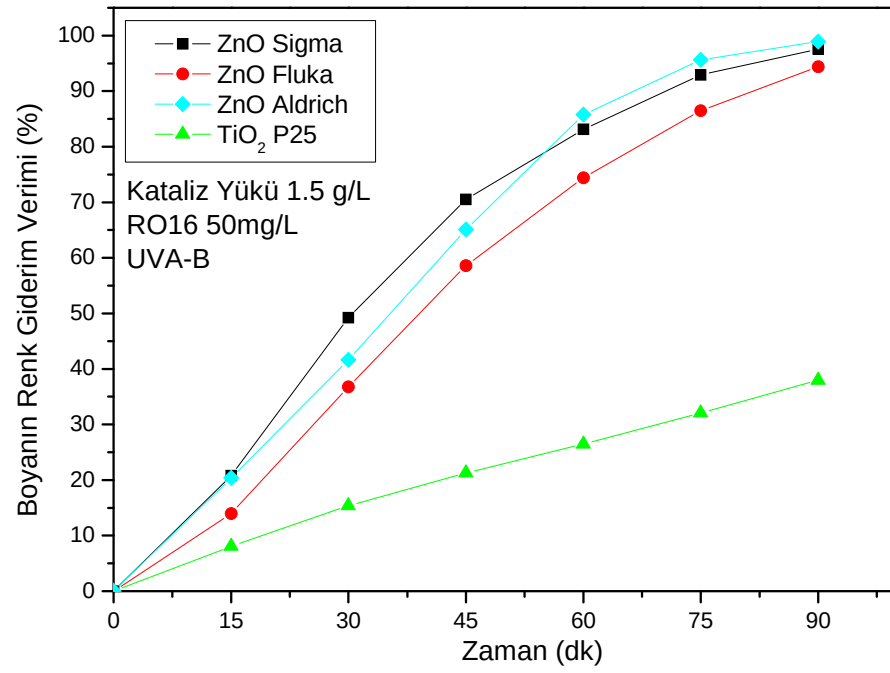
ZnO’ nun renk giderim verimine etkisinin daha etkin olması, ekonomik olması ve doğal ışık ortamına yatkın olan UV-A ile daha iyi renk giderim verimi vermesi nedeniyle optimum katalizör olarak ZnO ve lamba tipi olarak da UV-A seçilmiştir.

Şekil 5.1. a, b' de ZnO'nun 3 farklı ticari tipi olarak Fluka, Sigma ve Aldrich' in UV-A' nın farklı iki dalga boyu olan UV-A White ve UV-A Blue ile etkileşimlerinin renk giderim verimine olan etkileri incelendiğinde ZnO Fluka'nın UV-A White ışık etkisi altında en iyi renk giderim verimine sahip olduğu anlaşılmıştır.

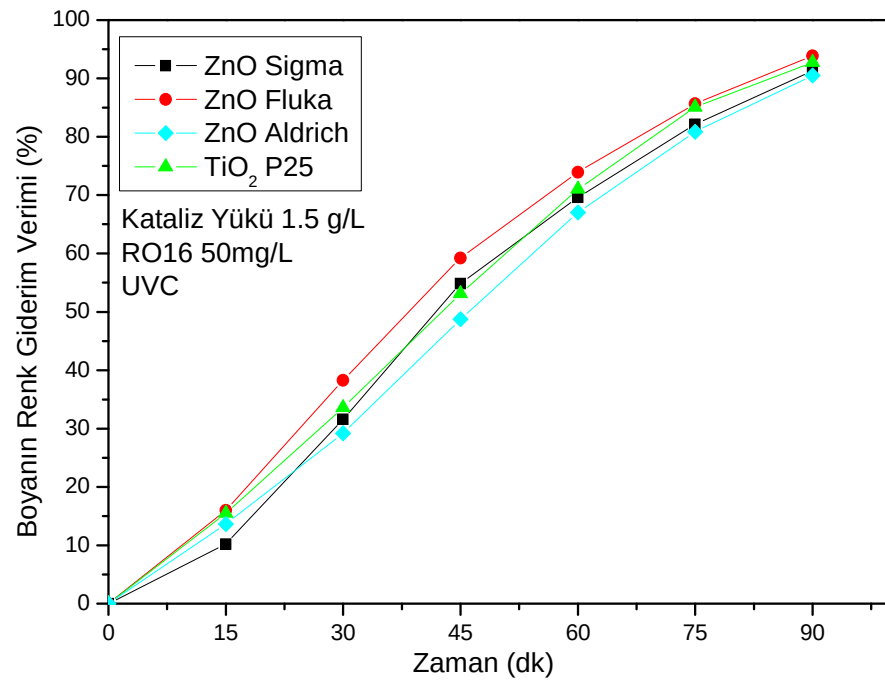
Katalizör tipi ve lamba tipi seçimi için gerçekleştirilen bu çalışmalar Reactive Orange 16 boyar madde çözeltisi içinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.2.'de sunulmuştur.



(a)



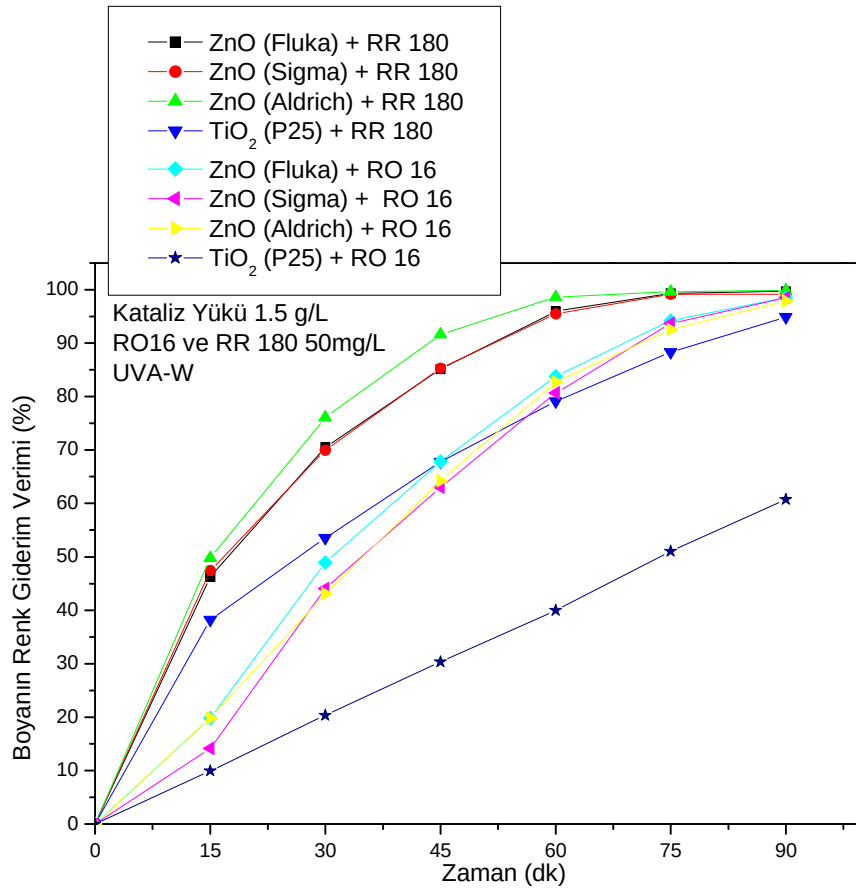
(b)



(c)

Şekil 5.2. Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) UV–A White’da Katalizör Tipi Tayini; (b) UV–A Blue ’de Katalizör Tipi Tayini; (c) UV–C’de Katalizör Tipi Tayininin Birleşik Gösterimi (Reactive Orange 16)

Şekil 5.2. a, b, c’ de gösterilen grafikler Reactive Orange 16’ da gerçekleştirilen renk giderim çalışmalarını açıklamaktadır. Reactive Red 180 boyar madde çözeltisi ile yapılan ve yukarıda açıklanan değerlendirmelere benzer sonuçlar Reactive Orange 16 boyar madde çözeltisi içinde elde edilmiştir.

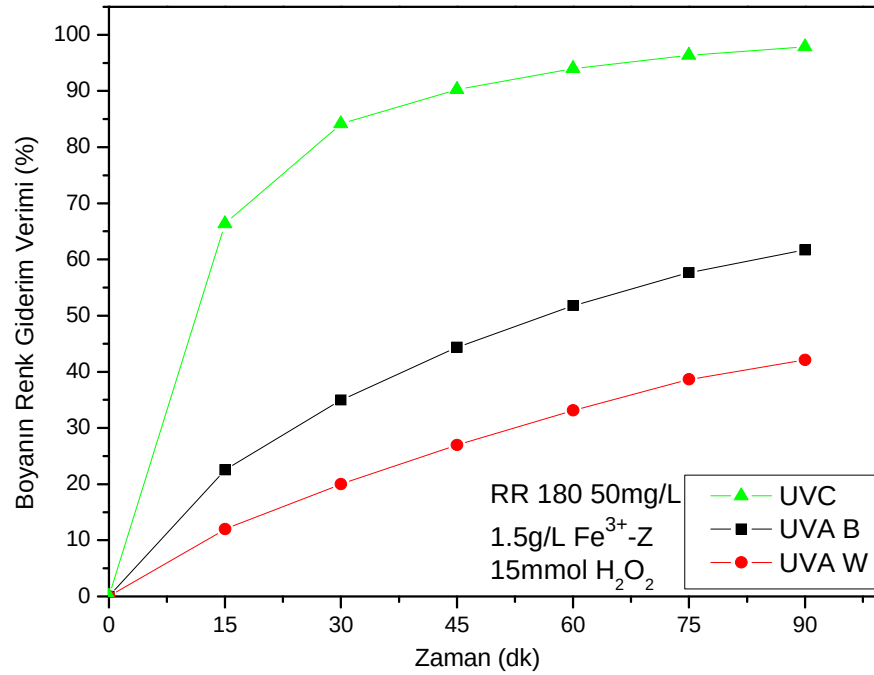


Şekil 5.3. Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16’nın Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinde Fotokatalitik Oksidasyon Verimleri

Şekil 5.3.'de ki her iki boyar madde çözeltisi ve farklı katalizör tiplerinin renk giderim verimine etkisinin bileşik gösteriminden görüldüğü üzere, Reactive Red 180 boyar madde çözeltisinin Reactive Orange 16'ya kıyasla yarı iletken katlizörler ile daha iyi parçalanmaya uğradığı anlaşılmaktadır. Reactive Red 180 için, ZnO Aldrich' in UV-A White ışık etkisi altında yüksek verim sağlamasına rağmen, Reactive Orange 16'nın parçalanma çalışmalarında aynı ışık etkisinde daha düşük verim elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde optimum katalizör tipi olarak ZnO Fluka ve ışık şiddeti olarak da UVA-W'ın seçilmesi uygun görülmüştür.

5.1.2. Fe⁺³ ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizörü ve Lamba Tipi Seçimi

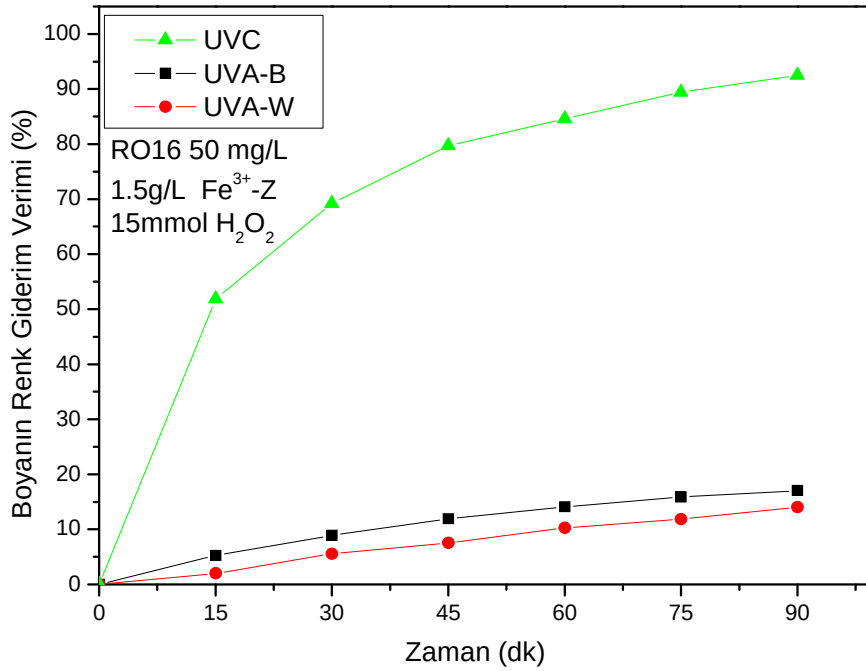
Bu çalışmada Fe⁺³-Z katalizörü, H₂O₂ ve UV ışığı kullanılmasıyla Fenton ve fotokatalitik Fenton reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 1,5 g/Lt, Fe⁺³ ile modifiye edilmiş zeolit katalizi (Fe⁺³-Z), 3 farklı dalga boyundaki UV lambalar (UVA-W, UVA-B, UVC) ile etkileşime sokularak boyanın renk giderim verimi üzerine fotokatalitik Fenton reaksiyonu etkisinin, kullanılan reaktör sisteminin uygulanabilirliği ve en iyi renk giderim verimini veren lamba tipi belirlenmiştir. Fotokatalitik Fenton reaksiyonlarında esas olan OH[•] radikallerinin oluşumunu sağlamak üzere sisteme her çalışmada 15 mmol H₂O₂ eklenmiştir. Bu kademede gerçekleştirilen fotokatalitik Fenton reaksiyon sonuçlarının grafiksel anlatımı Şekil 5.4.'de görülmektedir.



Şekil 5.4. Farklı Lamba Tiplerinin Fe^{+3} -Z Katalizörü ve H_2O_2 Eşliğinde Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

Şekil 5.4.'de görüldüğü üzere Fe^{+3} -Z ve H_2O_2 varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik Fenton reaksiyonunda UV-C ışık etkisi altında elde edilen renk giderim verimi, UVA ışığına kıyasla daha yüksek sonuç vermiştir. Bu durum, reaktör sistemine konan Fe^{+3} -Z katalizörünün peristaltik pompa ile sirkülasyonu işlemi esnasında zeolit'in özgül ağırlığının fazla olmasından dolayı sürekli bir geri devir sağlanamamasıyla ve H_2O_2 'in UVC dalga boyunda etkinliğinin daha yüksek olmasıyla açıklanmıştır. Sirkülasyonu düzenli sağlanamayan Fe^{+3} -Z, fıskiye cam reaktörden peristaltik pompaya bağlı geri devir hortumu boyunca birikmekte, UV ışınıyla teması bu suretle gerçekleşemediğinden dolayı reaktör sistemi Fe^{+3} -Z' den Fe^{+3} iyonlarını ayıramamakta, buna paralel olarak boya ile etkileşime girecek olan $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin optimum seviyesi sağlanamamaktadır. Bu da renk giderim verimlerinin düşük seviyede olmasına neden olmaktadır.

Şekil 5.5.'de Reactive Orange 16 boya çözeltisinin fotokatalitik Fenton oksidasyon çalışmasının, üç farklı ışık etkisi altında, Fe^{+3} -Z katalizörünün H_2O_2 mevcudiyetinde renk giderim verimleri örülmektedir.

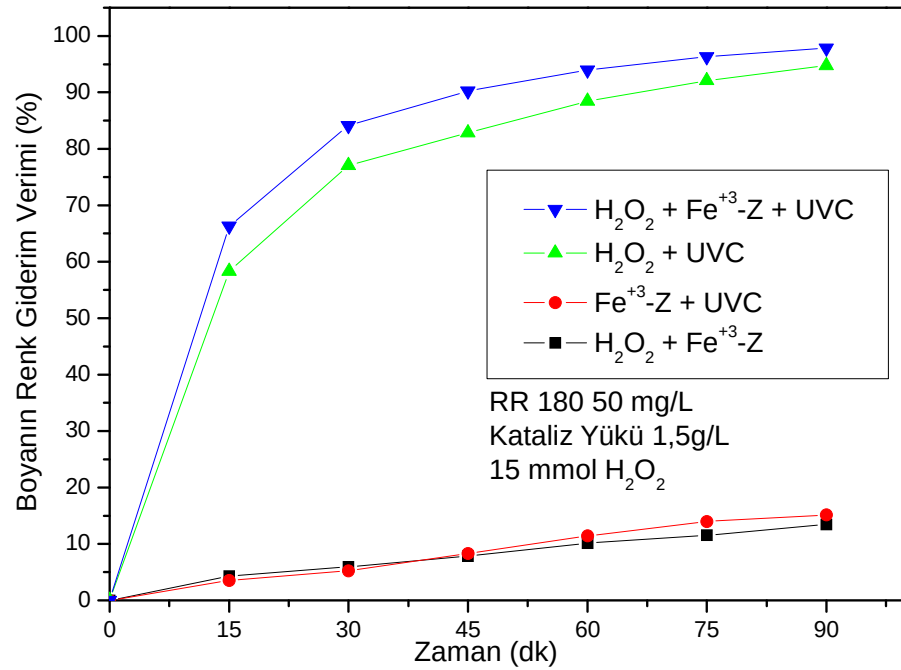


Şekil 5.5. Farklı Lamba Tiplerinin $\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$ ve H_2O_2 Katalizörleri Eşliğinde Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (Reactive Orange 16)

Reactive Orange 16 ile yapılan fotokatalitik Fenton çalışmalarında Reactive Red 180 değerlerine benzer olarak UV-C ışını altında renk giderim verimi UV-A ışınlarına göre daha yüksek olmaktadır.

5.1.3. Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonuna Etki Eden Parametreler

Şekil 5.6.'da fotokatalitik Fenton reaksiyonuna ilişkin çalışma parametrelerinin her birinin reaksiyona tesir derecesi görülmektedir. $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşma kaynağı olan $\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$ ve H_2O_2 ile etkin UV ışını olarak UV-C'nin sistemdeki etkileşmelerine ilişkin renk giderim verimi değişimleri açıklanmıştır.

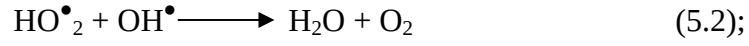
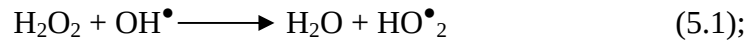


(c)

Şekil 5.6. Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonuna Etki Eden Parametrelerin Her Birinin Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Fotokatalitik Fenton reaksiyonunda UV-C'nin etkinliğini araştırmak üzere Fe³⁺-Z yokluğunda sistemde H₂O₂ ve UV-C ile “wet peroxide oxidation” (WPO) çalışması yapılmıştır. Elde edilen çalışma sonucu Fe³⁺-Z varlığının verime etkisinin reaktör sisteminde oldukça düşük seviyede olduğunu göstermiş, her 3 lamba için yapılan deneysel çalışmalarda renk giderim verimlerini sağlayan OH[•] radikallerinin Fe³⁺-Z' ye kıyasla, büyük oranda H₂O₂' den elde edildiği anlaşılmıştır. Şekil 5.6.'da UV-C ışığı varlığında H₂O₂ ve Fe³⁺-Z'nin her birinin fotokatalitik Fenton reaksiyon kinetiğine etkisi görülmektedir. Literatür bilgilerinde de açıkça belirtildiği üzere OH[•] radikali oluşumu doğrudan H₂O₂ ve Fe³⁺-Z varlığına bağlı olmakla beraber, artan H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak renk giderim veriminde de bir artma olmaktadır. Ancak kritik nokta sonrası, fazla H₂O₂ kullanımı ile renk giderimi azalmaktadır. Fazla H₂O₂'in inhibisyon etkisi, H₂O₂'dan oluşacak olan OH[•] radikali organik boya molekülleri ile reaksiyona girmeyip Eşitlik 5.1, 5.2, 5.3'de açıklandığı üzere

ortamdaki H_2O_2 ile reaksiyona girmekte bu da optimumdan daha az bir radikal oluşumuna neden olması şeklinde açıklanabilir.



Fe^{+3} -Z katalizörü olmaksızın H_2O_2 ile yapılan çalışmada ilk 15 dakikalık zaman sonunda Reactive Red 180 boyar madde çözeltisinin %50'sinden fazlası parçalanmıştır. Reaktör sisteminde tüm optimum şartlar ve çalışma parametrelerinin var olması durumunda 15 dakikalık zaman sonunda %60'dan fazla boyar maddede renk giderimi sağlanmıştır.

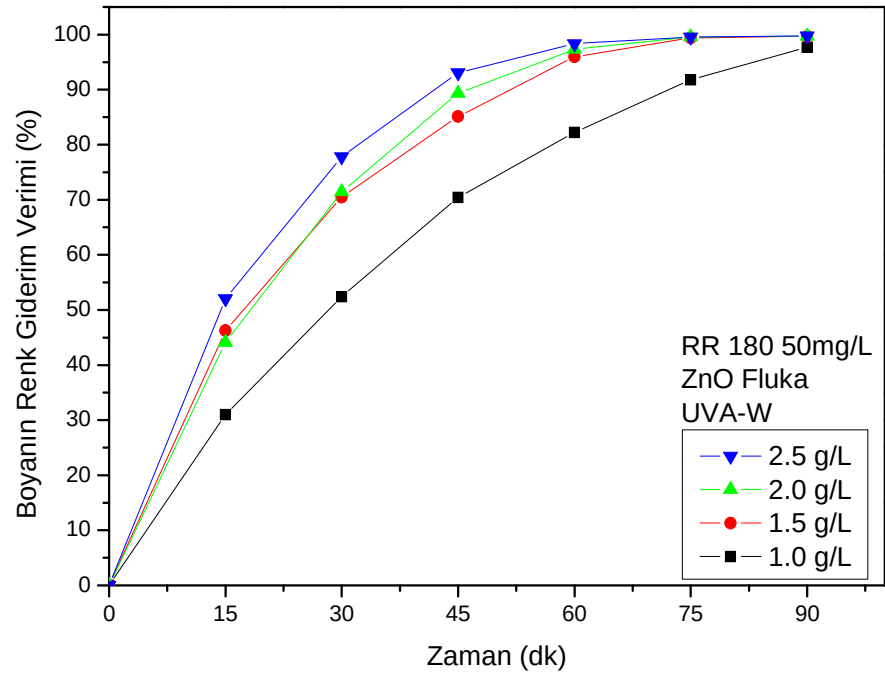
Parçalanma Reaksiyonları esnasında her çalışmada boyanın pH değerinde bir değişim gözlenmiştir. pH değerindeki bu düşüş başka araştırmacılar tarafından da belirtilmiştir [97] ve pH değerindeki düşüş iki nedene bağlanabilir. Bunlardan birincisi çoğu organik asit olan ara ürünlerdir. İkincisi ise aşağıdaki reaksiyon gereği oluşan perhidroksil anyonları (OH_2^-) ve H^+ dır.



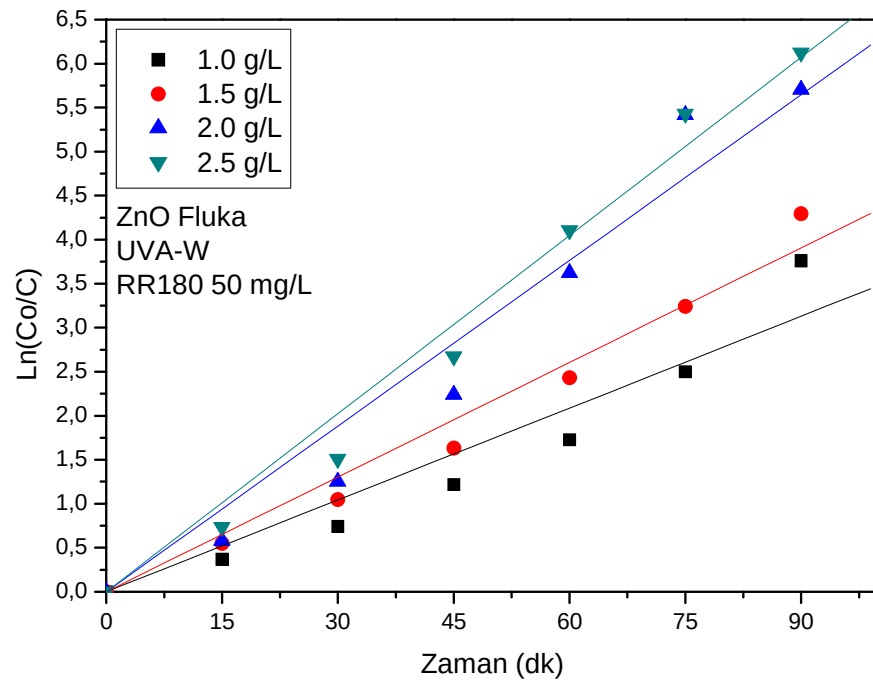
5.2. Katalizör Konsantrasyonu

5.2.1. Yarı İletken Katalizör Konsantrasyonu

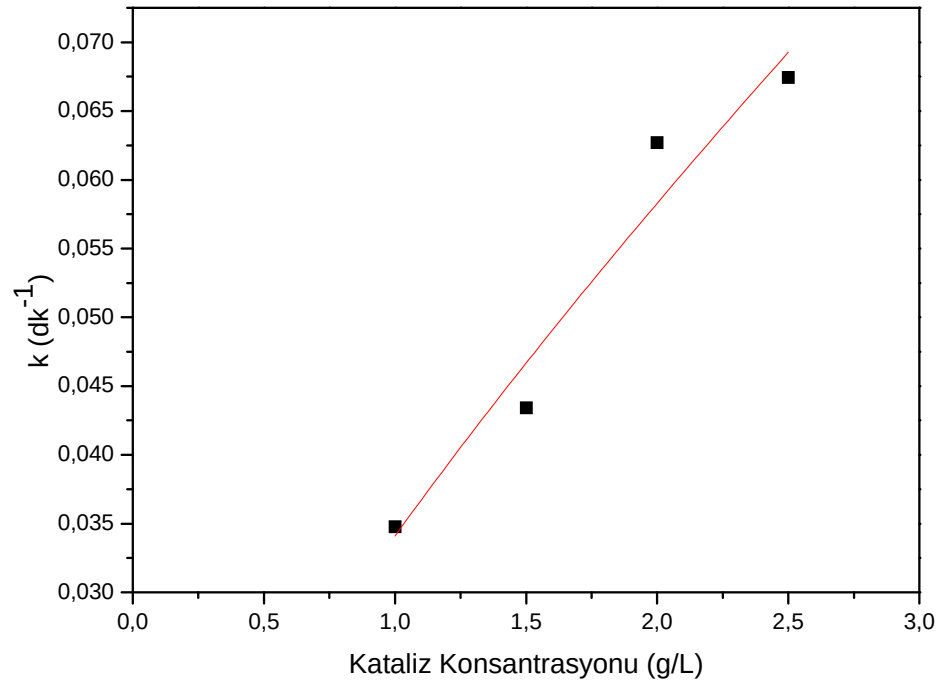
Optimum kataliz tipi çalışma sonuçlarına dayanılarak ZnO Fluka yarı iletken katalizör tipinin renk giderim verimi üzerine etkisinin daha iyi olduğu belirlenmiş ve katalizör yükü çalışmalarında sadece bu yarı iletken katalizör ve fotokatalitik Fenton çalışmaları uyarınca Fe^{+3} -Z katalizörü üzerinde durulmuştur. 50 mg/L konsantrasyona sahip çözeltiye 1.0 g/L – 2.5 g/L aralığında 4 farklı katalizör yüklemesi gerçekleştirilmiştir. 90 dakikalık reaksiyon zamanı içinde renk giderim verimleri artan kataliz yüküne karşı Şekil 5.7.'de gösterilmektedir.



Şekil 5.7. Kataliz Yükünün Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (ZnO)



Şekil 5.8. Yarı İletken Kataliz Yüküne Göre 1. Derece Hız Doğruları



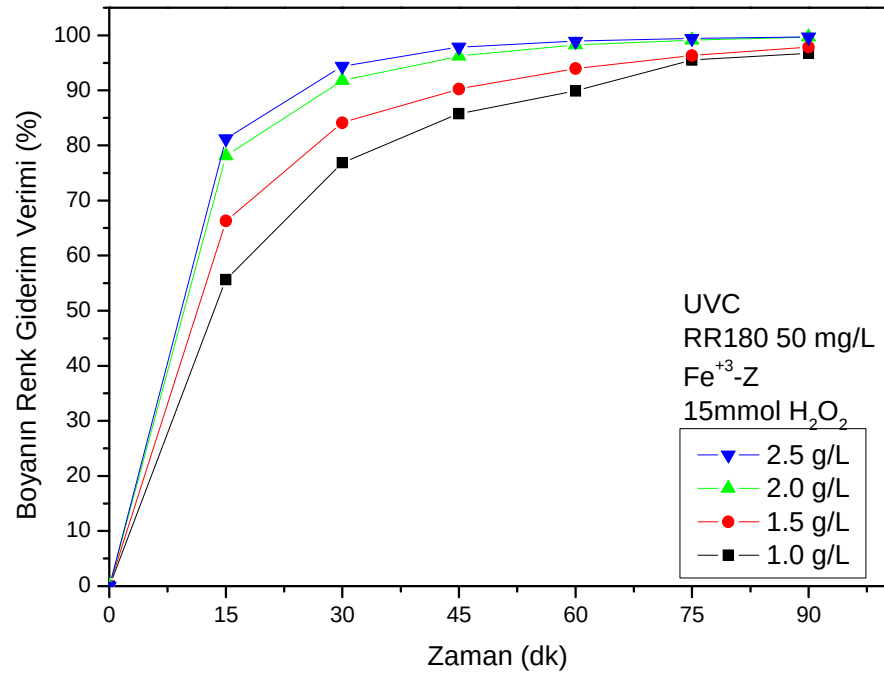
Şekil 5.9. Yarı İletken Kataliz Yüküne Göre 1. Derece Hız Sabitlerinin değişimi

Bu grafiklerden hareketle ZnO miktarının boyanın renk gideriminde diğer yüklemelere nazaran 2.5 g/L kataliz yükünde yüksek verim sağlamasına karşın ekonomik nedenler göz önüne alındığında harcanan kataliz miktarının 1.5 g/L olarak optimum sayılabileceği görülmektedir. Bu nedenle optimum kataliz yükü 1.5 g/L olarak belirlenmiştir.

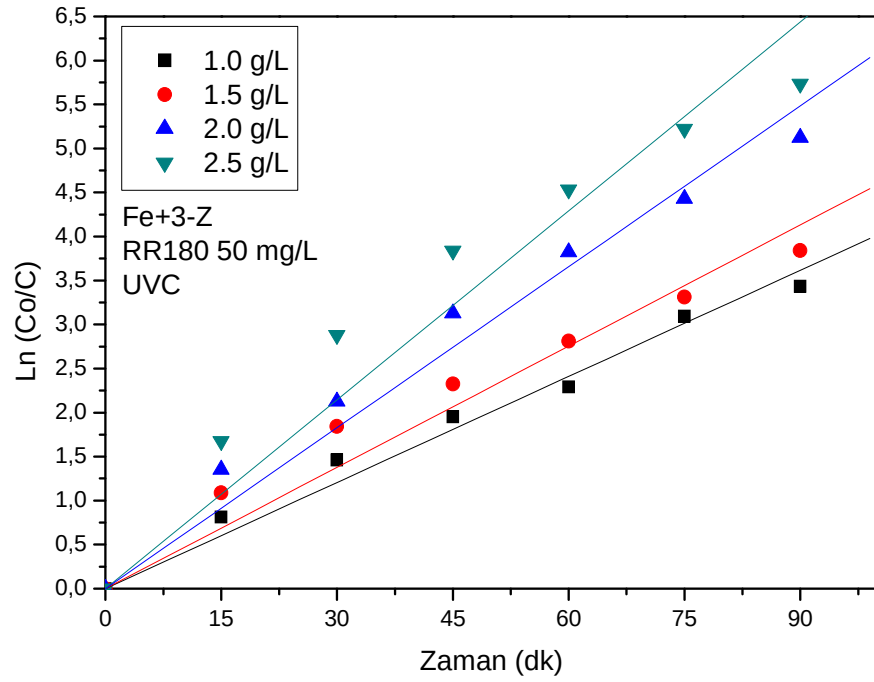
Şekil 5.7'den görüldüğü üzere kataliz yükü arttıkça renk giderim verimi de artmaktadır. Artan ZnO miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve OH• radikallerinin oluşması ve bunun sonucunda sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının daha fazla artışı sisteme gelen UV ışığının sisteme girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyi küçülerek oksidasyon hızı azalmaktadır.

5.2.2. Fe^{+3} ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizörü Konsantrasyonu

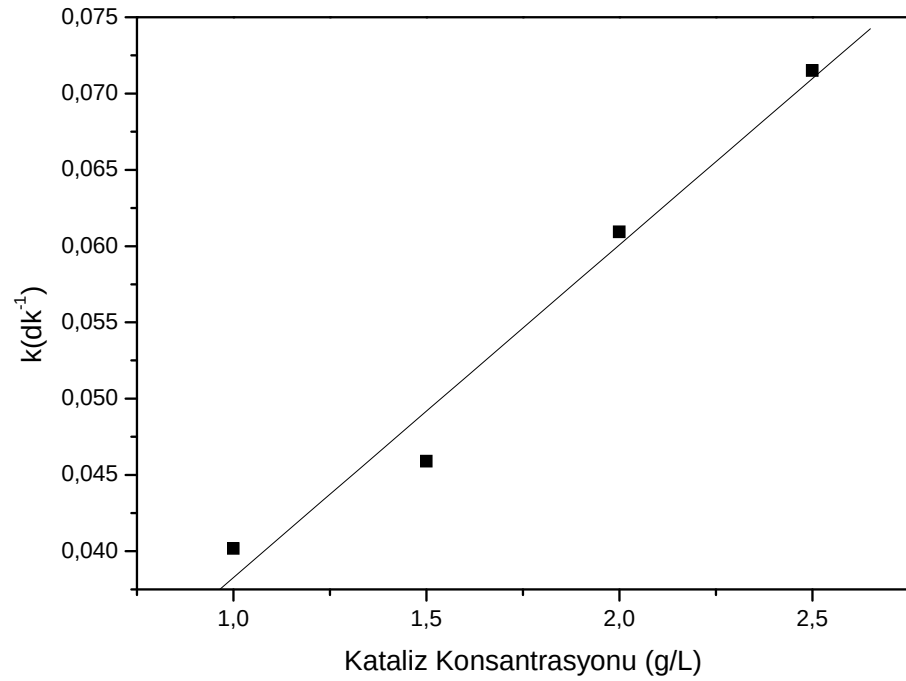
Şekil 5.10.'da fotokatalitik Fenton reaksiyonlarında artan kataliz yükünün zamana karşı renk giderim verimine etkisi gösterilmektedir. Fotokatalitik Fenton ile kataliz yükü çalışmalarında UV-C ışığı kullanılmış, her çalışma için H_2O_2 miktarı 15mmol olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 5.10.Kataliz Yükünün Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (Fe^{+3} -Z)

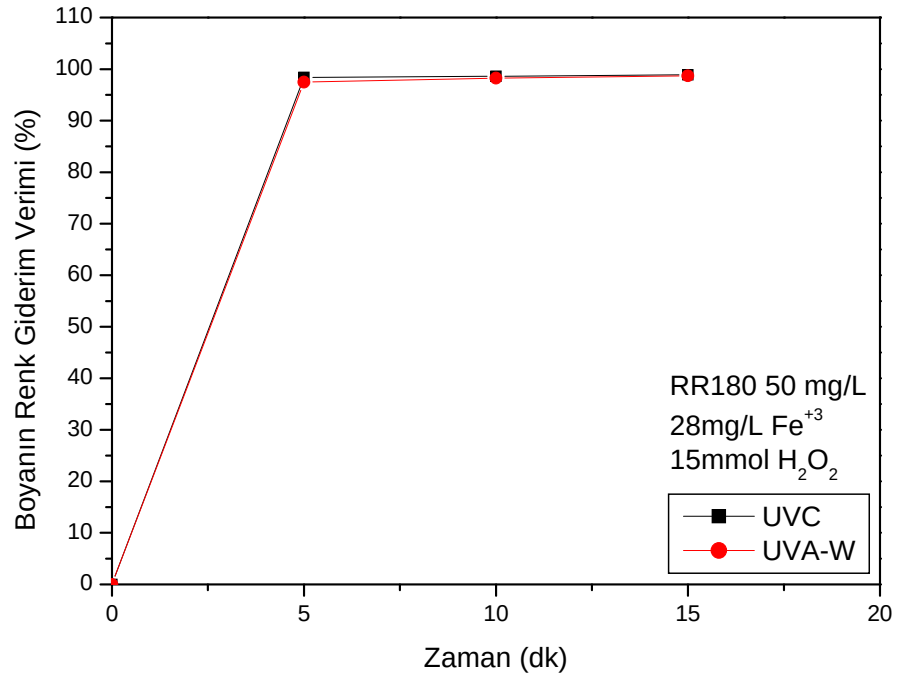


Şekil 5.11. Fe⁺³-Z Katalizör Yükünün 1. Derece Hız Doğruları



Şekil 5.12. Fe⁺³-Z Katalizör Yüküne Göre 1. Derece Hız Sabitlerinin değişimi

Şekilden de görüldüğü üzere artan kataliz konsantrasyonu ile renk giderim verimlerinde artmaktadır. Fotokatalitik Fenton denemelerinde renk giderimindeki artış, Fe^{+3} iyonlarının eklenmesiyle $\text{OH}^\bullet$ radikallerindeki artış ile açıklanabilir. Fakat, demir tuzlarının fazla kullanımı UV ışının reaksiyona girmesini engelleyerek inhibisyon etkisi yapabilmektedir.



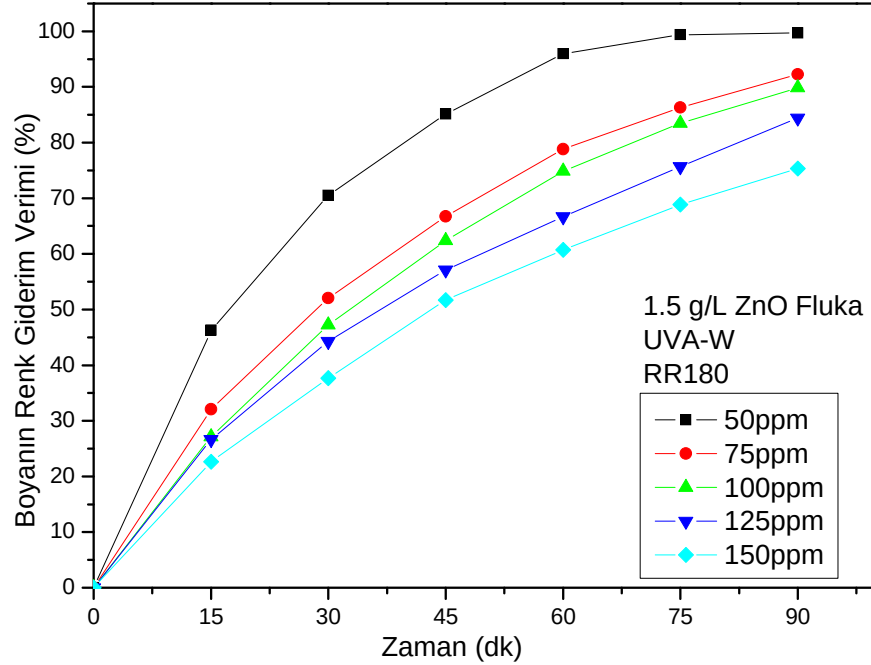
Şekil 5.13. Doğrudan Fe^{+3} İlavesinin Renk Giderim Verimine Etkisi

Şekil 5.13.'de Fe^{+} 'ün zeolit üzerine yüklemesi yapılmaksızın doğrudan reaksiyona katılmasıyla elde edilen renk giderim verimi görülmektedir. UVA ve UVC ışık şiddeti altında kısa reaksiyon süresinde yüksek renk giderim verimi sağlamasına rağmen oksidasyon neticesinde istenmeyen çamur oluşumu meydana gelmektedir.

5.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu

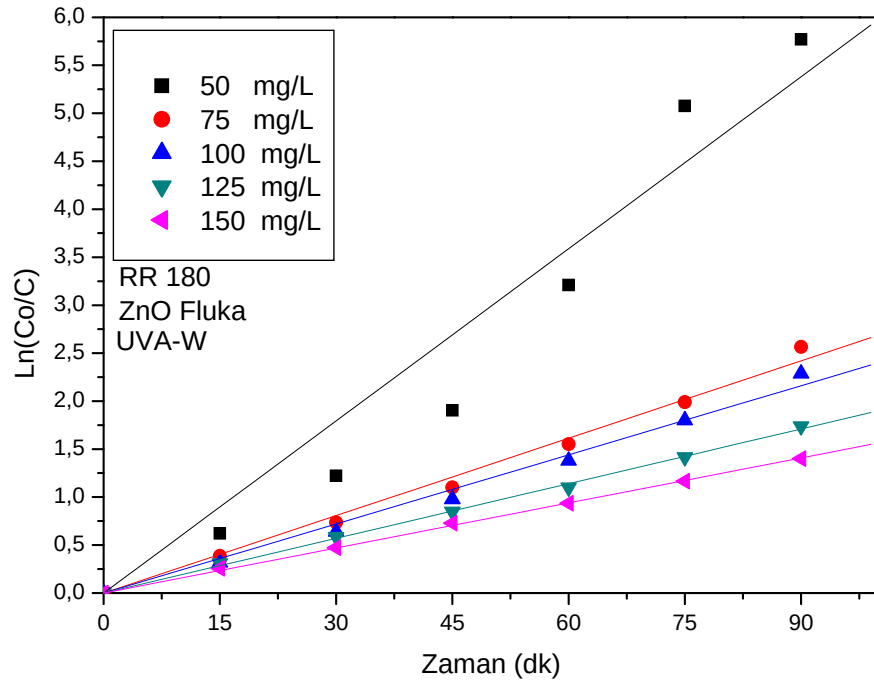
Bu çalışmada optimum olarak tayin edilmiş olan 1.5 g/L ZnO yarı iletken katalizör konsantrasyonu ve UV-A White lamba tipi ile 50 – 150 mg/L aralığında 5

deney yapılarak başlangıç boya konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi incelenmiştir.



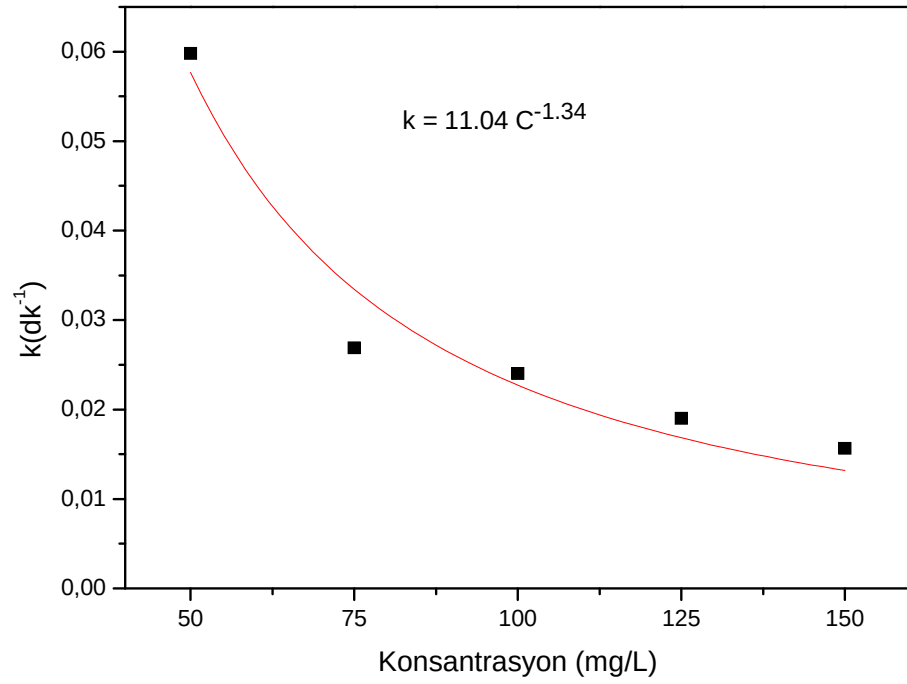
Şekil 5.14. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

Şekil 5.14’de görüldüğü üzere boyar madde konsantrasyonu arttıkça, bu artışla ters orantılı olarak boyar maddenin renk giderim verimi azalmaktadır. Bu doğrultuda artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu azaltmaktadır. Bu şekilde OH^- oluşumundaki azalış renk giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır. Renk giderim veriminin azalmasında diğer bir etkili durum ise aynı kataliz yüklemesi altında kataliz yüzeyinde oluşan boya moleküllerinin miktarı ve rekabeti de artmakta bu da renk giderim veriminin düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 5.15. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun 1. Derece Hız Doğruları

Şekil 5.15.'deki yalancı 1.derece hız doğruları da göstermektedir ki; konsantrasyon arttıkça hız sabitlerinin değeri düşmektedir. Şekil 5.16.'deki hız sabitlerinin boya konsantrasyonuna göre düşüşü de bunun bir diğer göstergesidir.



Şekil 5.16. Başlangıç Boya Konsantrasyonuna Göre 1. Derece Hız Sabitlerinin Değişimi

Bunun yanında heterojen fotokataliz proseslerde Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetik modeli yaygın olarak kullanılmasından dolayı boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon katsayısı ve kinetik hız sabiti arasındaki ilişkiyi ortaya koymak açısından aşağıda verilen model uygulanmıştır.

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_1 C} \quad (5.1);$$

Burada; k_1 adsorpsiyon katsayısı (Lmg^{-1}), k_2 kinetik hız sabiti ($mgL^{-1}dk^{-1}$) ve C başlangıç boya konsantrasyonudur (mgL^{-1})

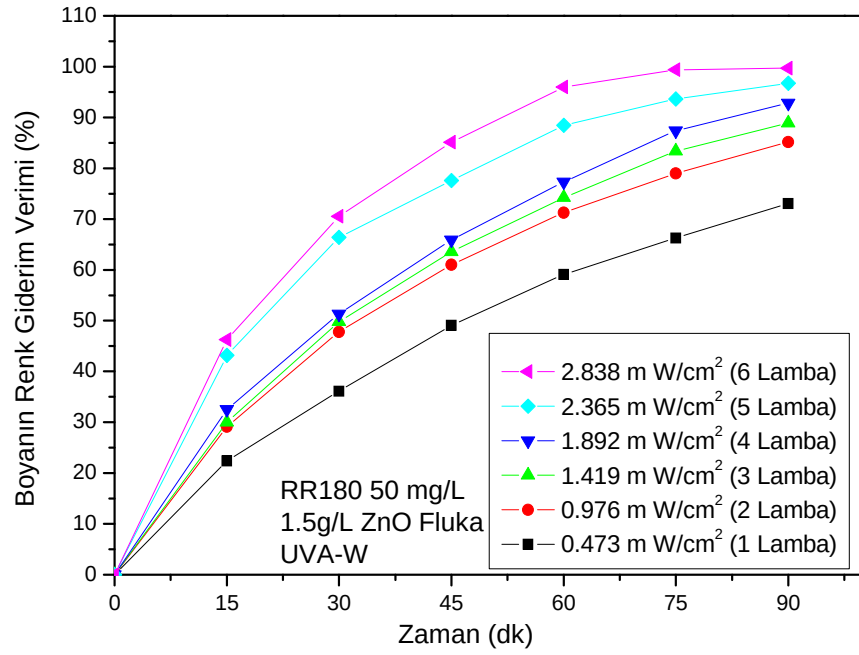
Tablo 5.1. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları

Başlangıç Boya Konsantrasyonu	k_1 adsorpsiyon katsayısı (Lmg^{-1})	k_2 kinetik hız sabiti ($\text{mgL}^{-1}\text{dk}^{-1}$)	R^2
50 mg/L	$k_1=0,0488$	$k_2=1,924$	$R^2=0,992$
75 mg/L	$k_1=0,0084$	$k_2=4,08$	$R^2=0,998$
100 mg/L	$k_1=0,008$	$k_2=4,16$	$R^2=0,999$
125 mg/L	$k_1=0,00074$	$k_2=26,7$	$R^2=0,998$
150 mg/L	$k_1=0,00012$	$k_2=134,8$	$R^2=0,999$

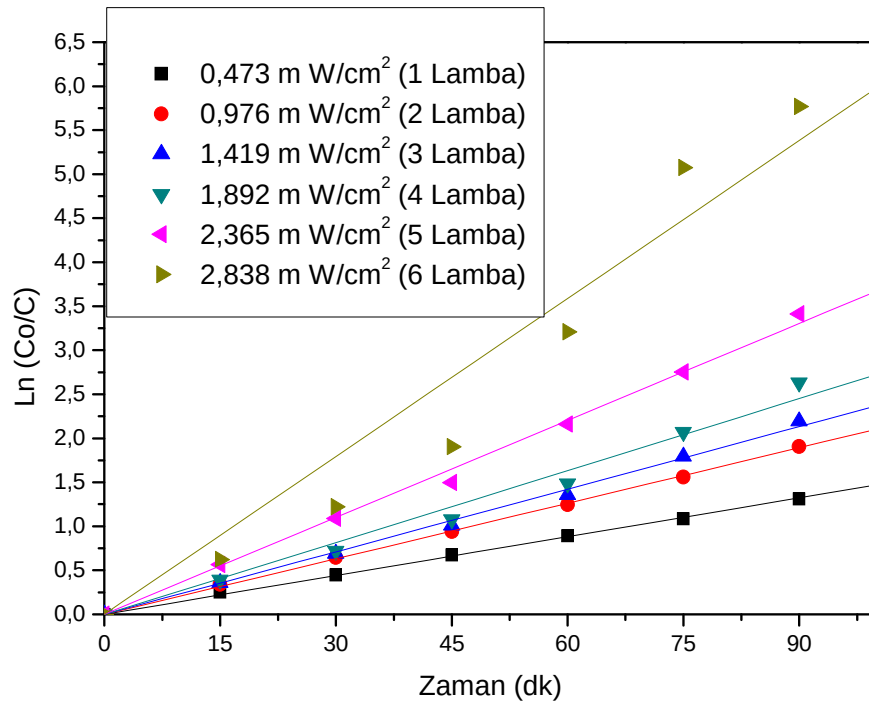
Tablodan görüldüğü üzere R^2 değerleri göstermektedir ki L-H kinetik modeli oldukça iyi uyum sağlamaktadır. k_1 katsayısı düşük konsantrasyonda daha büyük olmasına rağmen konsantrasyon arttıkça düşmektedir. Bu da adsorbsiyon etkisinin konsantrasyon arttıkça düşmesinin göstergesidir.

5.4. Işık Şiddeti

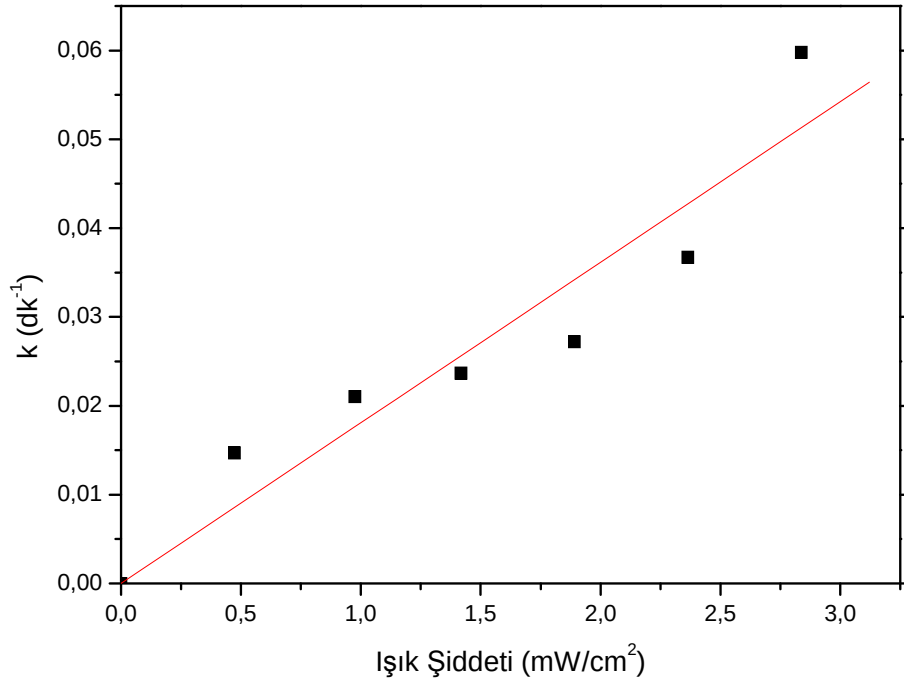
Boyar maddelerin renk giderim çalışmalarında katalizör tipi ve konsantrasyonu, uygun dalga boyundaki UV lambaların seçimi etkili olduğu kadar bunların yanı sıra ışık ve ışığın şiddeti de diğer bir etkili faktördür. Proses için yarı iletken fotokatalizör-ışık ikilisinin bir arada bulunması fotokatalitik degradasyonda gerçekleşen reaksiyonlar için gereklidir. Sabit boya konsantrasyonu 50 mg/L ve optimum 1.5 g ZnO/UV-A White'da, lamba sayısı 1-6 arasında değişen ve sırasıyla 0.473, 0.976, 1.419, 1.892, 1.892, 2.365, 2.838 mW/cm^2 ışık şiddetlerine sahip lambalar ile ışık şiddetinin fotokatalitik oksidasyona etkisi araştırılmıştır. Lamba düzeneğinde her bir lambanın ayrı şekilde açma-kapama düğmelerinin olmasından dolayı istenen lamba sayısında lambalar açılmış, 2 ve 4 'lü lamba düzeneğinde lambalar karşılıklı gelecek şekilde yerleştirilerek aydınlatma yapılmıştır.



Şekil 5.17. Işık Şiddetinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi



Şekil 5.18. Işık Şiddetinin Değişimine Göre 1 Derece Hız Doğruları



Şekil 5.19. Işık Şiddetinin Hız Sabitleriyle Olan Değişimleri

Şekil 5.17.'den görüldüğü üzere artan lamba sayısına paralel olarak artan ışık şiddeti ile renk giderim veriminin doğru orantılı olarak arttığını, bu doğrultuda renk giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların aydınlatma olmadan ışıksız ortamda gerçekleşemeyeceği sonucuna varılmaktadır.

5.5. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon

Boya çözeltisinin TOC (Toplam Organik Karbon) değeri standart metotlara göre ölçülmüş olup bulunan değerler Tablo 5.2.' de sunulmaktadır. Reactive Red 180 boya çözeltisi için TOC giderim verimleri UVC ve UVA-W ışık şiddetlerinde Fe^{+3} -Z ve ZnO katalizleri ile çalışılmıştır. Tablo 4.2.'den okunan veriye göre 1gram zeolit üzerindeki 28mg/L Fe^{+3} 'e eşdeğer olan 0.202 g/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kimyasalı 1 litre boya çözeltisine koyularak H_2O_2 varlığında TOC giderim verimleri incelenmiştir.

Tablo 5.2. TOC Analiz Sonuçları

t (dk)	ZnO, UVA-W Heterojen	Fe ⁺³ -Z, UVC Heterojen	Fe ⁺³ , UVC Homojen
90	27.6	28.6	83.9
150	50	51.5	96.8

Tablo 5.2.'den de görüldüğü üzere 150 dk reaksiyon zamanı sonunda en iyi TOC gideriminin %96.8 ile Fe⁺³ homojen sisteminden elde edildiği görülmektedir.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu çalışma ile; fotokatalitik oksidasyon prosesinde Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16 temel boyar madde çözeltilerinin yarı iletken metal oksit katalizör olan ZnO'nun üç farklı ticari tipi ve TiO₂ P25 kullanılarak, farklı dalga boylarındaki UV-C, UV-A White ve UV-A Blue lambalarının renk giderim verimine olan etkileri her iki boya çözeltisi için ayrı ayrı araştırılmıştır. Ayrıca çalışılan boyar madde çözeltilerinin demir (III) ile modifiye edilmiş zeolit katalizi (Fe⁺³-Z) ve H₂O₂ varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik Fenton oksidasyonu ile renk giderim verimleri incelenmiş, elde edilen veriler ile yarı iletken fotokatalizörlerin sağladığı renk giderim verimleri fotokatalitik Fenton çalışmalarından elde edilen verimlerle kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama ile optimum deney koşullarına ulaşmak amacıyla kullanılan reaktör tipine uygun kataliz cinsi tespit edilmiştir.

Reactive Red 180 için UV-A White lambası ve ZnO ile yapılan deneysel çalışmalarda en iyi renk giderim verimleri elde edilmiş olup, TiO₂ P25 / UV-C çalışmasında da yüksek verim sağlanmıştır. Reactive Red 180'den elde edilen verim sonuçlarına yakın değerler Reactive Orange 16 boyar maddesinin sulu çözeltisi ile yapılan çalışmalarda da ulaşılmıştır. Bu bağlamda Reactive Red 180 ve Reactive Orange 16 ile yapılan deneyler için optimum çalışma koşulları olarak; ZnO Fluka kataliz cinsi ve UV-A White lamba tipi tespit edilmiş, sürdürülen çalışmalarda Reactive Red 180 ile elde edilen verim değerlerinin kısmen daha yüksek olmasından dolayı bu boyar madde çözeltisi üzerinde yoğunlaşarak çalışmalar sürdürülmüştür.

► Kataliz yükünün araştırılması üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde; kataliz miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak renk giderimininde arttığı görülmüştür. En Yüksek renk giderim verimine 2.5 g/L ZnO yüklemesiyle ulaşılmış, buna karşın artan kataliz konsantrasyonunun UV ışınlarının sisteme girmesini engelleyici yönde etki yaptığı ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyinin küçülerek oksidasyon hızını azalttığı tespit edilmiştir. Ekonomik nedenlerin de göz önünde bulundurulmasıyla etkin katalizör miktarı 1.5

g/L olarak seçilmiştir. Varılan bu sonucun literatür bilgileriyle de paralellik gösterdiği belirlenmiştir.

Fotokatalitik Fenton çalışmalarında H_2O_2 miktarı 15 mmol olarak sabit tutularak Fe^{+3} -Z konsantrasyonu 1.0-2.5 g/L değeri arasında her iki boyar madde çözeltisi için UV-C, UV-A White ve UV-A Blue ışıkları altında çalışılmış, her iki boyar madde çözeltisinin de UV-C ışığı ile yapılan deneylerde yüksek renk giderim verimi sağlamasına karşın, bu çalışmalara takiben Reactive Red 180 ile Fe^{+3} -Z yokluğunda H_2O_2 ile yapılan “wet peroxide oxidation” (WPO) çalışması sonucunda Fe^{+3} -Z kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen renk giderim veriminin büyük kısmının H_2O_2 ’den sağlandığı, Fe^{+3} -Z katalizörünün peristaltik pompa vasıtası ile reaktör sisteminde sirkülasyonunun etkili bir şekilde gerçekleştirilemiyor olmasından dolayı verime etkisinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır. UV-A ışığı altında gerçekleştirilen deneylerde literatür bilgilerinin aksine verimin düşük çıkmasının nedeni bu durumla açıklanmıştır.

► Boya konsantrasyonunun artmasıyla ters orantılı olarak boyar maddenin renk giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Boya konsantrasyonunun artmasıyla katalizör yüzeyinde adsorplanmış boya miktarı artmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan $OH^\cdot$ adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik olarak renk giderimini azaltmaktadır. Yapılan kinetik çalışmada ise 50-150 mg/L arasında 25mg/L artan başlangıç boya konsantrasyonlarında 1. derece hız doğrularına uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu ile hız sabiti arasında $k=11.04 C^{-1.34}$ olarak bir matematiksel ilişki bulunmuştur. Ayrıca bu parametre için Langmuir – Hinshelwood izoterm kinetik modeli uygulanarak adsorpsiyon katsayısı (k_1) ve kinetik hız sabiti (k_2) bulunarak sabitler arasındaki ilişki belirlenmiştir. Değişik başlangıç boya konsantrasyonları arasında en güçlü adsorpsiyon etkisinin 50 mg/L’de, en zayıf adsorpsiyon etkisinin ise 150 mg/L’de gösterdiği bulunmuştur. Bu nedenle 50 mg/L, L – H izotermine daha fazla uyum sağlamaktadır. Buna karşın k_2 değerleri için en küçük değer 50 mg/L’de ve en yüksek değerin 150 mg/L’de olduğu bulunmuştur. Bu doğrultuda, $k_1 = 50>75>100>125>150$ ve $k_2 = 150>125>100>75>50$ belirlenmiş olup k_1 ve k_2 katsayıları arasında ters ilişki olduğu saptanmıştır.

► Renk giderim çalışmalarında tüm deneyler çözeltinin kendi pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

► Işık şiddetinin lamba sayısının artırılmasıyla renk giderim veriminin de doğru orantılı olarak arttığı saptanmıştır. Buradan; renk giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu, artan ışık şiddetiyle arttığı ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların aydınlatma olmadan ışısız ortamda gerçekleşmeyeceği belirlenmiştir. Reactive Red 180 boyar maddesi UV-C ışığı kullanılmadan gerçekleştirilen Fenton deneyinde renk giderim veriminin çok düşük olduğu gözlenmiştir.

► Çalışma sıcaklığı olarak yarı iletken katalizör olan ZnO ile yapılan deneylerde 25°C +/-1, fotokatalitik Fenton deneylerinde ise 30°C +/-1 olarak uygun görülmüştür.

► Sonuç olarak fotokatalitik oksidasyon prosesinde, optimum şartlarda 90 dk'da 50 mg/L Reactive Red 180 boya çözeltisinin renk giderim veriminin %99.68, fotokatalitik Fenton reaksiyon çalışmasında UV-C ışığı altında %97.85, Reactive Orange 16 boya çözeltisinin optimum ZnO ve UV-A ışığı altında renk giderim veriminin %98.56, fotokatalitik Fenton reaksiyon çalışmasında UV-C ışığı altında %92.53 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca TOC analizi ile boyar maddelerdeki mineralizasyon araştırmasında ise, optimum şartlarda 150 dk'lık süre sonunda 50 mg/L Reactive Red 180 boya çözeltisinin TOC veriminin 1.5 mg/L ZnO Fluka ve UV-A White ışığı altında %50, Fe^{+3} -Z / H_2O_2 / UV-C ile yapılan 150 dk'lık foto fenton reaksiyonu sonunda %51.5 TOC verimlerinde bir azalma gerçekleştiği bulunmuştur.

Öneriler

► Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyonun parametrelerinin ve uygulaması yapılan arıtım sisteminin boyar madde renk giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi.

► Boyar madde harici (pestisit, ilaç endüstrisi, gıda endüstrisi vb) kirletici parametrelerinin gideriminde kullanılabilir.

► Fe^{+3} yüklü zeolitinin çözelti içerisinde homojen karışımını sağlamak amacıyla reaktör düzeneği modifiye edilebilir.

► Her iki tip katalizör ile gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon proseslerinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak renk giderim verimleri araştırılabilir.

► Farklı tipteki fotokatalizör karışımları kullanılarak fotokatalitik oksidasyon ve seri arıtım sistemlerinin renk giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.

.► Farklı fotokatalizör karışımları (Fe^{3+} , Fe^{2+}) yüklü zeolit ve tane boyutu kullanılarak fotokatalitik oksidasyon arıtım sisteminin boyar madde giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.

KAYNAKLAR

- [1] Kuo, W. G., Decolorization Dye Wastewater with Fenton's Reagent, Wat. Res. Vol. 26, No.7, pp 881-886, 1992.
- [2] Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1978.
- [3] Arıcı, Y., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul, 2000.
- [4] <http://stainsfile.info/Stainsfile/dyes/dyecolor.htm>
- [5] Gezerger Asma, S., Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, 1998.
- [6] Şentürk, E., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, 2004.
- [7] Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1978.
- [8] Özgürses, M.T., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, 2003.
- [9] Yang, X-Y., Al-Duri, B., Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon, Chemical Engineering Journal, 83, 15-23, 2001.
- [10] Lin SH, Peng CF, Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method. Water Research 28, 277-282., 1994.
- [11] Buckley, C.A., Membrane Technology For The Treatment Of Dyehouse Effluents. Water Sci. And Tech., V.25,n.10. 1992.

- [12] Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İ.T.Ü., Yayınları, İstanbul, 1996.
- [13] Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L., Methods of Decoloration of Tekstile Wastewaters. Dye Pig. 37, 335-356, 1998.
- [14] Başbüyük, M., Yüceer, A. Ve Yılmaz, T., Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri, 82-86, 1998.
- [15] Takımcı, F., Azo Boyası İçeren Tekstil Atıksuyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, 1996.
- [16] Shu, H.Y., and Huang, C.R., Ultraviolet Enhanced Oxidation for Color Removal of Azo Dye Wastewater, American Dyestuff Reporter, 30-34, 1995.
- [17] Gregor, K.H. and Schwarzer, H., Oxidative Decolourization of Textile Wastewater With Advanced Oxidation Processes, A paper presented at symposium, Varstvo voda in ciscenje odpadnih voda, Portoroz, 1993.
- [18] Pittroff, M, Gregor, K.H., Decolorisation of Wastewaters by UV-Radiation with Hidrogen Peroxside, Melliand English 6, Translation of Melliand Textilberichte 73, 526, 1992.
- [19] Strickland, A.F. and Perkins, WS., Decoloration of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, Textile Chemist and Clorist, 27(5), 11, 1995.
- [20] Namboodri, C.G. and Walsh, W.K., Ultraviolet Light/Hidrogen Peroxide System for Decolorizing Spent Reactive Dye bath Wastewater, Am. Dyestuff Rep., 15, 32-35, 1996.
- [21] Ölmez, T., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Banyolarda Ozon ile Renk Giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, 1999.

- [22] Külünk, A., Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, 2000.
- [23] Kural, E., Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları ile Geri Kazanımı ve Renk Giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, 2000.
- [24] Yalçın, F., Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen. Bil. Ens. İstanbul. 1998.
- [25] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları, Sayı No:35, Erzurum, 1994.
- [26] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, Catalysis Today, 53, 51-59, 1999.
- [27] Pagga, U., Brown, D., 1986. The degradation of dyestuffs: part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere 15, 479-491.
- [28] Ganesh, R., Boardman, GG., Michelsen, D., 1994. Fate of azo dyes in sludges. Water Res 28, 1367-1376.
- [29] Lin, SH., 1993. Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon. J Chem Technol Biotechnol 57, 387-391.
- [30] Lin, SH., Lin, CM., 1993. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. Water Res. 27, 1743-1748.
- [31] Venkatandri, R., Peters, WR., 1993. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/Hidrojen Peroksit, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. Haz Waste Haz Mater

- [32] Zepp, RG., 1992. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with Hidrojen Peroksit: the phot-Fenton reaction. *Trans II Environ Sci Technol.* 26, 313-319.
- [33] Ince, NH., Stefan, MI., Bolton, JR., 1997. UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: remazol Black-B, a case study. *J Adv Oxid Technol* 2, 442-448. 10(2), 107-149.
- [34] Galindo, C., Kalt, A., 1998. UV- H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. *Dyes and Pigments* 40, 27-35.
- [35] Xu, Y., 2001. Comparative studies of the Fe^{3+/2+}-UV, H₂O₂-UV, TiO₂-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water. *Chemosphere* 43, 1103-1107.
- [36] Colonna, GM., Caronna, T., Marcandalli, B., 1999. Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of Hidrojen Peroksit. *Dyes and Pigments* 41, 211-220.
- [37] Maicen-Le-Marechal, A., Slokar, YM., Taufer, T., 1997. Decolorization of chlorotriazine reactive azo dyes with H₂O₂/UV. *Dyes and Pigments* 33(4), 281-298.
- [38] Kang, S-F., Liao, C-H., Po, S-T., 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere* 41, 1287-1294
- [39] Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., Gimouhopoulos, K., 2002. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of Hidrojen Peroksit. *Dyes and Pigments* 52, 69-78.
- [40] Andreozzi, R.,Caprio, V., Insola, A.,Marotta, R., advanced Oxidation Processes (AOP) for Water purification and Recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59,1999.

- [41] Serpone, N., Photocatalysis, Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons., Web Edition, 2005.
- [42] F.Chanon and M.Chanon, in Re.1, Chapt.15.
- [43] N.Serpone, E. Pelizetti, and H. Hidaka, in Z.W. Tian and Yi Cao, eds, Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy, International Academic Publishers, Beijing, China, 1993.
- [44] G. R. Helz, R. G. Zepp, and D. G. Crosby, eds., Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla., 1994.
- [45] D.F.Ollis, E.Pelizetti, and N.Serpone, Environ. Sci. Technol. 25, 1522(1991), and references therein.
- [46] G.R. Peyton and W.H.Glaze, ACS Symp. Ser.327,6,1987
- [47] H.Taube, Trans. Faraday Soc.53, 656, 1956
- [48] C.C.David Yao and T. Mill, in Ref. 9, Chapt.35, 499-515.
- [49] J.P. Hunt and H.Taube, J. Am.Chem.Soc.74,5999,1952.
- [50] J.L.Weeks and M.S. Matheson, J. Am.Chem.Soc. 78,1273,1956.
- [51] Crittenden, J.C., Liu, J., Hand, D.W. et al., "Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water", water Res., 31, 3, 429-438, (1997).
- [52] Malati, M.A., "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", Environ. Tech, 15, 1093-1099, (1995).
- [53] Manilal, V.B., Haridas, A., Alexander, R., et al., "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products", Water Res., 26, 8, 1035-1038,

- [54] Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals And Applications To The Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants, *Catalysis Today*, 53, 115-129, (1999).
- [55] Pelizzetti, E., Pramuro, E., Minero, C., et al., "Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems", *Waste Management*, 10, 65-71, (1990).
- [56] Turchi, C.S., Ollis, D.F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catalysis*, 122, 178-192, (1990).
- [57] Tseng, J.M., Huang, C.P., "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation", *Wat. Sci. Tech.*, 23, 377-387, (1991).
- [58] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59, (1999)
- [59] Krishnan Rajeshwar, Jorge G. Ibanez, *Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement* ; Academic Press, Inc, USA, 1997.
- [60] Herrmann, J.-M., *Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications*, 2005
- [61] Wu, J. and Wang, T. (2001) Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, *Water Research*, 35(4), 1093-1099.
- [62] Serpone, N., Photocatalysis, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Tech.*, John Wiley & Sons, Web Edition, (2005)
- [63] D.T.Sawyer and M.J. Gibian, *Tetrahedron* 35, 1471, 1979. Links

- [64] K.Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, and A. Itaya, Bull.Chem. Soc. Jpn.58, 2015, 1985; K.Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, and A. Itaya, Bull.Chem. Soc. Jpn.58, 2023, 1985
- [65] C. Minero, C. Aliberti, E. Pelizzetti, R. Terzain, and N. Serpone, langmuir 7, 928, 1991
- [66] J. R. Harbour, J. Tromp, and M. L. Hair, Can J. Chem.63,204, 1985. Links
- [67] R. W. Matthews, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 80, 457, 1984. Links
- [68] T. Sehili, P. Boule, and J. Lemaire, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 55, 127, 1990. Links
- [69] M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borganello, M. Gratzel, and N. Serpone, Nouv. J. Chim. 8, 547, 1984. Links
- [70] M. A. Fox, in ref.1, Chapt. 13, 421-455
- [71] M. A. Fox, R. B. Draper, M. Dulay, and K. O'Shea, in E. Pelizzetti and M.
- [72] Tünay, O., Kabdasli, I., Eremktar, G. and Orhon, D., Water Science and Tecnology 34 (11), 9-16, (1996)
- [73] Ha, H.Y. and Anderson, M.A., "Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania", Journal of Environmental Engineering, March, (1996).
- [74] Vinodgopal, K., Stafford, U., Gray, K.A. ve Kamat, P.V., Electrochemically assisted photocatalysis, 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO₂ films. Journal of Physical Chemistry. 98, 6797-6803 (1994).

- [75] M.L. Curri, R. Comparelli, P.D. Cozoli, G. Mascolo, A. Agostiano, *Mater. Sci. Eng. C* 23, 285, (2003).
- [76] A. Sharma, P. Rao, R.P. Mathur, S.C. Ameta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 86, 197, (1995).
- [77] Akyol, A., *Yük. Lis. Tezi*, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2004).
- [78] İnce, N.H., Tezcanlı, G., *Treatability of Textile Dyebath Effluents by Advanced Oxidation: Preparation for Reuse*, Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, İstanbul, 113-120, (1998)
- [79] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., *Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 77, 65-82, (2003)
- [80] Sewekow, U., *Melli and Textilberichte*, 74, 153-156, (1993)
- [81] Chakrabarti, S., Dutta, B.K., *Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst*, *Journal of Hazardous Materials*, B112, 269–278, (2004)
- [82] Gouvêa, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N., Peralta–Zamora, P., *Semiconductor – Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution*, *Chemosphere*, 40, 433-440, (2000)
- [83] Herrmann, J.-M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants*, *Catalysis Today*, 53, 115-129, (1999)
- [84] Yatmaz, H.C., Akyol, A., Bayramoğlu, M., *Kinetics of The Photocatalytic Decolorization of an Azo Reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6035-6039, (2004)

- [85] Poullos, I., Tsachpinis, I., J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 349–357, (1999)
- [86] Qu, P., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., TiO₂ – Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous TiO₂ Colloidal Solution, J. Mol. Catal. A: Chem., 129, 257- 268, (1998)
- [87] Lakshmi, S., Renganathan, R., Fujita, S., Study on TiO₂ - Mediated Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 88, 163-167, (1995)
- [88] Vinodgopal, K., Wynkoop, D.E., Kamat, P.V., Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye Acid Orange 7 on TiO₂ Particles Using Visible Light, Environ. Sci. Technol., 30, 1660-1666, (1996)
- [89] Tang, W.Z., Zhang, Z., An, H., Quintana, M.O., Torres, D.F., TiO₂/UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions, Environ. Technol., 18, 1-12, (1997)
- [90] Shourong, Z., Quingguo, H., Jun, Z., Bingkun, W., A Study on Dye Photoremoval in TiO₂ Suspension Solution, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 108, 235-238, (1997)
- [91] Naskar, S., Pillay, S.A., Chanda, M., Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in Aqueous Solutions with TiO₂ Nanoparticles Immobilized on Foamed Polyethylene Sheet, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 113, 257-264, (1998)
- [92] D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis, K. Gimouhopoulos, Dyes and Pigments 52 69, 2002
- [93] J. G. Calvert, J. N. Pitts, Photochemistry, Wiley, New York, U.S.A., 1966

- [94] Aslan Z., Yk. Lis. Tezi, GYTE evre Mh. A.B.D., Gebze, 2005
- [95] <http://www.prismaecat.lighting.philips.com>
- [96] Eaton, A. D., Clescern, L.S., Greenberg, A.E., Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th, 1995
- [97] atalkaya, E., Bali, U., Ŗengl, F., 2003. Photochemical degradation and mineralization of 4-chlorophenol. Environ. Sci and Pollut. Res. 10 (2), 113-120.

ÖZGEÇMİŞ

13 Mayıs 1981 tarihinde doğdu. Lise öğrenimini Bursa Nilüfer Fatih Lisesi'nde tamamladı. 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazanarak, 2004 yılında 3.lük derecesi ile bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisli Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğrenimi almaya başladı. Halen bu bölümde Yüksek Lisans eğrenimine (bitirme aşamasında) devam etmektedir. 2005–2007 yılları arasında ambalaj atıkları ve tehlikeli atıkların kontrolü üzerine çeşitli firmalarda görev almıştır. Halen özel bir şirkette Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.