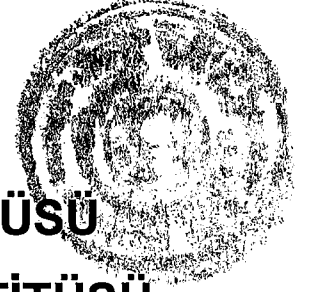


171051

T.C.



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**REAKTİF AZO BOYAR MADDE SULU
ÇÖZELTİSİNİN ELEKTROKİMYASAL VE
FOTOKATALİTİK PROSESLERLE SERİ
ARITIMININ İNCELENMESİ**

Zeynep ASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ

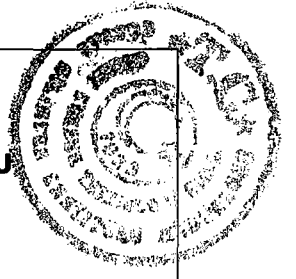
GEBZE

2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU



Zeynep ASLAN'nın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.06.2005 Tarih ve 2005/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Anatoly DIMOGLO

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet Ali YÜKSELEN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

25.08.2005 Tarih ve 2005 / 28 sayılı kararı.



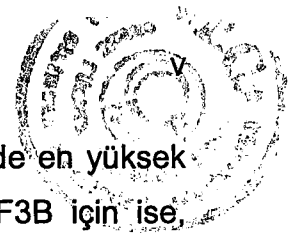
ÖZET



Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ticari tekstil boyar maddesi Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180 – mono azo) ve karşılaştırmalı olarak deneysel çalışması yapılan Sirius Red F3B'nin (C.I. Direct Red 80 – tetra azo) sulu çözeltilerinin fotokatalitik oksidasyonda gösterecekleri performansları saptamak ve optimum koşulları belirlemek için fotokatalitik oksidasyonla renk giderim verimleri ve mineralizasyon araştırılmıştır. Her iki boya için fotokatalitik oksidasyonda tespit edilen optimum şartlar doğrultusunda; elektrokoagülasyon – fotokatalitik oksidasyon ve fotokatalitik oksidasyon – elektrokoagülasyon proseslerinden oluşan seri arıtım gerçekleştirilmiş ve sırasıyla önce 15 dk EC – 60 dk PO, daha sonra 30 dk PO – 45 dk EC proseslerinden oluşan seri arıtım sistemlerinin boyaların renk giderim verimleri üzerine etkileri ve mineralizasyonu değerlendirilmiştir.

Fotokatalitik oksidasyon prosesi sürekli fıskiye tip cam reaktörle, farklı iki ultraviyole lamba ile (UV-A ve UV-C) ve değişik yarı iletken fotokatalizörler (TiO_2 P-25, TiO_2 Hombikat UV 100 ve ZnO) kullanılarak; elektrokoagülasyon prosesi ise lamba düzeneği olmadan ışıksız olarak aynı reaktör içine alüminyum elektrotlar yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Remazol Brilliant Red F3B için fotokatalitik oksidasyon prosesinde katalizör ve lamba tipi seçimi, katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti, akış debisi gibi parametreler incelenmiş; buna karşın karşılaştırma amaçlı Sirius Red F3B için sadece farklı katalizör ve lamba tipinin fotokatalitik aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde ise alüminyum elektrotlarla boyaların renk giderimleri incelenmiştir. Renk giderim verimleri boyar madde konsantrasyonlarının spektrofotometrik ve fotometrik absorbans ölçümleriyle ve organik madde giderimi ise TOC analizi ile saptanmıştır.

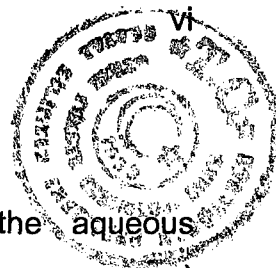
Fotokatalitik oksidasyon deneyleri sonucunda Remazol Brilliant Red F3B için kullanılan katalizörler arasında ZnO'nun UV-A'da en yüksek



fotokatalitik renk giderim verimine ve TiO_2 P-25'nin ise UV-C'de en yüksek fotokatalitik renk giderim verimine sahip olduğu, Sirius Red F3B için ise, ZnO/UV-A ve TiO_2 P-25/UV-C'de en yüksek renk giderim verimlerinin elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca deneysel veriler yalancı – birinci derece hız modeli ve Langmuir – Hinshelwood izoterm kinetik modeli ile açıklanmıştır.

EC – PO seri arıtım sisteminde birincil proses olarak elektrokoagülasyonda her iki boyanın renk giderim verimlerinin yakın değerlerde olduğu ve bu prosesi takip eden seri arıtımın ikincil prosesi fotokatalitik oksidasyonda boyaların farklı kimyasal yapılarından dolayı farklı renk giderim verimleri belirlenmiştir. PO – EC seri arıtım sisteminde ise, birincil proses olarak fotokatalitik oksidasyonun boyanın kimyasal yapısına ve tipine göre farklı etki yaptığı ve bu prosesi takip eden seri arıtımın ikincil prosesi elektrokoagülasyonda birincil prosese bağlı olarak her iki boya için farklı renk giderim verimleri elde edildiği görülmüştür.

SUMMARY



The photocatalytic decolorization performance of the aqueous solutions of Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180 – mono azo) that is used as a commercial dyeing material in textile industry was performed. The optimum conditions, the decolorization efficiencies and mineralization in photocatalytic oxidation were determined. Meanwhile a second commercial dyeing material, Sirius Red F3B (C.I. Direct Red 80 – tetra azo) was also used to compare different dye structures for photocatalytic process efficiencies. For both of the dyes, according to the optimum conditions determined in photocatalytic oxidation, a serial treatment which consists of electrocoagulation – photocatalytic oxidation and photocatalytic oxidation – electrocoagulation processes were carried out and the effects on the decolorization and mineralization of dyes of the serial treatment systems which consists of at first 15 min EC – 60 min PO, later on 30 min PO – 45 min EC processes, was assessed respectively.

Photocatalytic oxidation was carried out with continuous fountain type glass reactor, using two different type ultraviolet lamps (UV-A and UV-C) and using different semiconductor photocatalysts (TiO_2 P-25, TiO_2 Hombikat UV 100 and ZnO); electrocoagulation process was performed with the same reactor without the lamp mechanism and UV lamps, aluminum electrodes placed inside the reactor. In photocatalytic oxidation process, the parameters such as catalyst and lamp type selection, catalyst concentration, initial dye concentration, pH, light intensity, flow rate were examined for Remazol Brilliant Red F3B; but for Sirius Red F3B only the effect of different catalyst and lamp type on the photocatalytic activity was examined. For electrocoagulation process, the decolorization of dyes with aluminum electrodes was investigated. The decolorization efficiency was determined via spectrophotometric and photometric absorbance values of dye solution concentrations and the removal of organic material was determined via TOC analysis.

As a result of photocatalytic oxidation experiments, it is found out that among the catalysts used for Remazol Brilliant Red F3B, ZnO had the maximum photocatalytic decolorization efficiency under UV-A and TiO₂ P-25 had the maximum photocatalytic decolorization efficiency under UV-C, for Sirius Red F3B, under ZnO/UV-A and TiO₂ P-25/UV-C the maximum decolorization efficiency was obtained. In addition, experimental data were evaluated using pseudo – first order rate model and Langmuir – Hinshelwood kinetic isotherm model.

In the EC – PO serial treatment system, near values of decolorization efficiency of both dyes were obtained using EC as the first process and due to the different chemical structure and type of the dyes different decolorization efficiencies were obtained using PO as the secondary process of the serial treatment. In the PO – EC serial treatment system; using PO as the first process, different decolorization efficiencies were obtained and based on these results the efficiency values followed the same trend during EC as a secondary process for both dyes.

TEŞEKKÜR



Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini gösteren, yakından takip eden ve yardımını esirgemeyen tez danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ'a,

Çalışmalarım sırasında desteğini gördüğüm Bölüm başkanımız sayın Prof.Dr. Mehmet KARPUZCU'ya,

Çalışmalarıma destek veren, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın Prof.Dr. Anotoly DIMOGLO'ya,

Çalışmalarıma bilgi ve desteğini gösteren Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden (lisans tez danışmanım) sayın Yrd.Doç.Dr. Sevil VELİYEVA'ya,

Tez çalışmam süresince desteklerini gösteren sayın Yrd.Doç.Dr. Salim ÖNCEL, Yrd.Doç.Dr. Güleda ENGİN ve Yrd.Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ'a,

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

Hayatımın her noktasında desteklerini ve yardımlarını gösteren aileme,

Samimi olarak en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Zeynep ASLAN

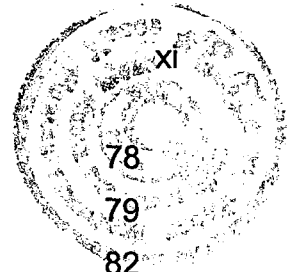


İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	4
2. BOYAR MADDELER, TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ve ARITIM METOTLARI	5
2.1. Boyar Maddeler ve Yapısal Özellikleri	5
2.1.1. Boyar Maddelere Renk Veren Etkenler	5
2.1.1.1. Kromofor	5
2.1.1.2. Auxokrom	7
2.1.1.3. Değişiriciler	9
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	11
2.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	11
2.2.2. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	16
2.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler	18
2.2.3.1. Reaktif Boyar Maddeler ve Özellikleri	19
2.3. Tekstil Endüstrisi ve Atıksuları	24
2.3.1. Tekstil Endüstrisinde Üretim	25
2.3.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları	27
2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Metodları	30
2.4.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı	30
2.4.2. Tekstil Atıksularının Fiziksel Yöntemlerle Arıtımı	31
2.4.2.1. Adsorpsiyon Prosesi	31
2.4.2.1. Membran Prosesleri	32
2.4.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı	34



2.4.3.1. Kimyasal Oksidasyon	34
2.4.3.2. Fotokatalitik Oksidasyon	37
2.4.3.3. Kimyasal İndirgeme	38
2.4.3.4. Kimyasal Koagülasyon	39
2.5. En Uygun Arıtma Teknolojisi Yaklaşımı	40
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	47
3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	49
3.1.1. Fenton Prosesleri	50
3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri	50
3.1.3. UV/Fe ³⁺ - Oksalat/H ₂ O ₂	51
3.1.4. Ozon Su Sistemi	52
3.1.5. Mn ²⁺ /Oksalik Asit/Ozon	53
3.1.6. H ₂ O ₂ Fotolizi	54
3.1.7. O ₃ /UV	54
3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	55
3.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri	55
3.2.2. Heterojen Fotokataliz Mekanizması	59
3.2.2.1. Titanyum Dioksit Partikül Yüzeyi	60
3.2.2.2. Aydınlatma Altında Gerçekleşen Mekanizma	60
3.2.3. Oksidasyon Türleri	63
3.2.4. Yüzey ve Çözelti Reaksiyonları	66
3.3. Katalizörler	67
3.4. Kinetikleri Kontrol Eden Fiziksel Parametrelerin Etkisi	68
3.4.1. Kataliz Kütlesi	68
3.4.2. Dalga Boyu	69
3.4.3. Başlangıç Konsantrasyonu	69
3.4.4. Sıcaklık	69
3.4.5. Radyan Akı	70
3.4.6. Kuantum Verimi	70
3.4.7. Oksijen Basıncının Etkisi	71
3.5. AOP Reaktörleri	71
3.5.1. Çok Safhalı (Solar) Fotoreaktörler	72
3.6. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar	73



4. ELEKTROKİMYASAL PROSESLER

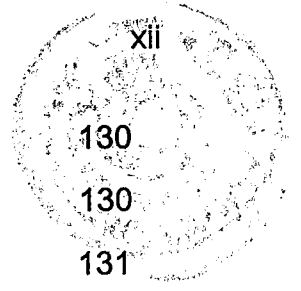
4.1. Elektrokoagülasyon Teorisi	78
4.2. Elektrotlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar	79
4.3. Elektrokoagülasyonu Etkileyen Faktörler	82
4.3.1. Akım Yoğunluğu ve Şarj Yükleme	84
4.3.2. NaCl'nin Varlığı	84
4.3.3. pH Etkisi	85
4.3.4. Sıcaklık	86
4.3.5. Güç Kaynağı	87
4.4. EC Reaktörleri	87
4.4.1. Uzun Düşey – Plaka Reaktör	88
4.4.2. Uzun Yatay Plaka Reaktör	89
4.4.3. Kısa Yatay Plaka Reaktör	90
4.4.4. Delikli Plaka Reaktör	91
4.4.5. Katı Boru Reaktör	92
4.4.6. Delikli Boru Reaktör	93
4.5. EC Tekniğinin Avantajları ve Dezavantajları	93
4.6. Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar	94

5. MATERYAL ve METOD

5.1. Deneysel Çalışma	97
5.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	97
5.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	98
5.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler	102
5.2.3. Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B	103
5.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	104
5.2.5. Kullanılan Diğer Ekipmanlar	104
5.3. Deneysel Metot	105
5.4. Analiz Metodu	106

6. TARTIŞMA ve SONUÇ

6.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler	110
6.1.1. Katalizör ve Lamba Tipi Seçimi	111
6.1.2. Katalizör Konsantrasyonu	117
6.1.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu	121
6.1.4. Ortam pH'ı	124
6.1.5. Işık Şiddeti	127



6.1.6. Akış Debisi	130
6.1.2. Fotokatalitik Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi	130
6.1.3. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon	131
6.2. Elektrokoagülasyon – Fotokatalitik Oksidasyondan Oluşan Seri Arıtım Sistemi	134
6.3. Fotokatalitik Oksidasyon – Elektrokoagülasyondan Oluşan Seri Arıtım Sistemi	136
6.4. EC – PO ve PO – EC Seri Arıtım Sistemlerinde Mineralizasyon	137
7. SONUÇ ve ÖNERİLER	140
KAYNAKLAR	145
ÖZGEÇMİŞ	151



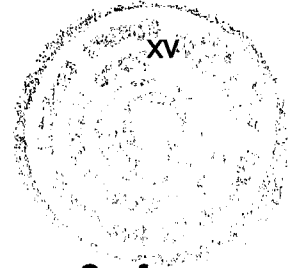
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
A	Alıcı	[-]
AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı	[mg O ₂ /L]
CB	İletkenlik Bandı	[-]
CE	Akım Verimi	[-]
C ₀	Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C _t	Boyanın t Zaman Sonraki Konsantrasyonu	[mg/L]
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mg O ₂ /L]
D	Verici	[-]
DC	Doğru Akım	[A]
dk	Dakika	[-]
E _{bg}	Enerji Deliği (Band Deliği)	[-]
EC	Elektrokoagülasyon	[-]
EF	Elektroflotasyon	[-]
EO	Elektrooksidasyon	[-]
EK	Elektrokinetik	[-]
i	Akım Yoğunluğu	[mAcm ⁻²]
k	1. Derece Hız Sabiti	[s ⁻¹ , dk ⁻¹]
k ₁	Adsorpsiyon Katsayısı	[Lmg ⁻¹]
k ₂	Kinetik Hız Sabiti	[mgL ⁻¹ dk ⁻¹]
O ₂	Oksijen Gazı	[mL/dk]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
r	Reaksiyon Oranı	[mol/s]
RGV	Renk Giderim Verimi	[%]
SC	Yarı İletken	[-]



T	Sıcaklık	[°C]
t	Zaman	[s, dk, h]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOC	Toplam Organik Karbon	[mg C/L]
UV	Ultraviyole	[-]
λ	Dalga Boyu	[nm]
λ_{max}	Maksimum Dalga Boyu	[nm]
Φ	Radyan Akı	[mWcm ⁻²]
ϕ	Kuantum Verimi	[-]
V	Volt	[Volt]
VB	Değerlik Bandı	[-]
VIS	Görünür	[-]
ZnO	Çinko Oksit	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ



<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Karbon Zincirinde Ardışık Çift Bağlar	6
Şekil 3.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler	57
Şekil 3.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler	58
Şekil 3.3. (1) Katekol, (2) Hidrokinon, (3) p-Benzekinson, (4) Pirogallol, (5) Hidroksihidrokinon, (6) ve Hidroksibenzekinsonu İçeren Başlıca Ara Ürünleri Gösteren Fenolün Fotokatalizleşmiş Oksidasyonu	63
Şekil 3.4. Fenolün Hidroksilasyon Ürünün Oluşum Reaksiyonları	64
Şekil 3.5. 1600x'de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi	67
Şekil 4.1. İki Elektrotlu Elektrokoagülasyon Hücresinin Şematik Diyagramı	82
Şekil 4.2. Uzun Düşey – Plaka Elektrotlu EC Reaktörün Şematik Akış Diyagramı	89
Şekil 4.3. Uzun Yatay Plaka Elektrotlu EC Reaktörün Şematik Akış Diyagramı	90
Şekil 4.4. Kısa Yatay Paralel Plaka Elektrotlu EC Reaktörün Şematik Akış Diyagramı	91
Şekil 4.5. Delikli, Düz ve Yatay Paralel Plaka Elektrotlu EC Reaktörün Şematik Diyagramı	92
Şekil 4.6. Gerçek Elektrotlar Olarak İki Kosantrik Borulu EC Reaktörün Şematik Diyagramı	93
Şekil 5.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Sürekli Fıskiye Tip Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	101

Şekil 5.2.	Elektrokimyasal Proseste Kullanılan Sürekli Fıskiye Tip Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	102
Şekil 5.3.	Remazol Brilliant Red F3B'nin Formülü ve Yapısal Özellikleri	103
Şekil 5.4.	Sirius Red F3B'nin Formülü ve Yapısal Özellikleri	104
Şekil 5.5.	Remazol Brilliant Red F3B İçin Dalga Boyu – Absorbans Eğrisi	107
Şekil 5.6.	Sirius Red F3B İçin Dalga Boyu – Absorbans Eğrisi	108
Şekil 5.7.	Remazol Brilliant Red F3B İçin Absorbans – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	108
Şekil 5.8.	Sirius Red F3B İçin Absorbans – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	109
Şekil 6.1.	Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) UV–A'da Katalizör Tipi Tayini; (b) UV–C'de Katalizör Tipi Tayini; (c) UV–A ve UV–C'de Katalizör Tipi Tayininin Birleşik Gösterimi	113
Şekil 6.2.	Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinin 1. Derece Hız Doğruları	114
Şekil 6.3.	Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (Sirius Red F3B)	115
Şekil 6.4.	Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B'nin Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinde Fotokatalitik Oksidasyon Verimleri	116
Şekil 6.5.	Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinde 1. Derece Hız Doğruları (Sirius Red F3B)	117
Şekil 6.6.	Farklı Dakikalarda Kataliz Yükünün Boyanın Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	118
Şekil 6.7.	Kataliz Miktarının Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	119
Şekil 6.8.	Farklı Katalizör Miktarlarında 1. Derece Hız Doğruları	120
Şekil 6.9.	Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizör Miktarının Hız Sabitine Etkisi	120



Şekil 6.10. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	121
Şekil 6.11. Değişik Boya Konsantrasyonlarının 1. Derece Hız Doğruları	122
Şekil 6.12. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Hız Sabitine Etkisi	123
Şekil 6.13. pH'ın Bir Fonksiyonu Olarak ZnO İle Dengedeki Çözünmüş Zn Türlerinin Konsantrasyonları	125
Şekil 6.14. Ortam pH'sının Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	126
Şekil 6.15. Değişik pH'ların 1. Derece Hız Doğruları	126
Şekil 6.16. Ortam pH'sının Hız Sabitine Etkisi	127
Şekil 6.17. Işık Şiddetinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	128
Şekil 6.18. Işık Şiddetinin 1. Derece Hız Doğruları	129
Şekil 6.19. Işık Şiddetinin Hız Sabitine Etkisi	129
Şekil 6.20. Akış Debisinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	130
Şekil 6.21. Remazol Brilliant Red F3B'nin Fotokatalitik Oksidasyonun Absorbans Spektrumu	131
Şekil 6.22. Elektrokoagülasyon – Fotokatalitik Oksidasyondan Oluşan Seri Arıtım Sisteminin Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	135
Şekil 6.23. Fotokatalitik Oksidasyon – Elektrokoagülasyondan Oluşan Seri Arıtım Sisteminin Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi	137



TABLolar DİZİNİ

Tablo

Sayfa

Tablo 2.1. Boyaların Sınıflandırılması	11
Tablo 2.2. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyar Madde Üreticileri	20
Tablo 2.3. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri	21
Tablo 2.4. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları	22
Tablo 2.5. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri	23
Tablo 2.6. Membran Sistemlerin Avantaj ve Dezavantajları	33
Tablo 2.7. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Avantaj ve Dezavantajları	35
Tablo 3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	48
Tablo 3.2. Bazı Yarı İletkenlerin pH'1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik ve İletkenlik Band Enerjileri	68
Tablo 6.1. Değişik Başlangıç Boya Konsantrasyonlarında Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları	124
Tablo 6.2. Kataliz Tipi ve Dalga Boyu – Kataliz Konsantrasyonu % TOC Verimleri	133
Tablo 6.3. EC – PO ve PO – EC Seri Arıtım Sistemlerinin % TOC Verimleri	139



1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Çevre sorunları, yaşadığımız yüzyılın en önemli problemi olarak ekvatorlardan kutuplara kadar her bölgede kendini göstermekte ve her geçen gün büyüyerek artan ve doğal kaynakları kullanılmaz hale getirerek, dünyanın geleceğini ciddi bir şekilde tehdit etmektedir. Çevre boyutuna yeterince önem verilmemesi dünyamızı ekolojik tehlikelerle karşı karşıya bırakmıştır. Özellikle endüstri devrimi ile başlayan çevre kirliliği insanları doğal dengeleri koruma ve sürdürme kriteri ile yüzyüze getirmiştir. Endüstriyel devrime takiben oluşan çevre kirliliği, endüstriyel üretimin hem miktar, hem de üretim malları türü itibarıyla artmasına paralel olarak çoğalmakta ve çeşitlilik kazanmaktadır. Dünyada halen 70000 çeşitli kimyasal ürünün imal edildiği belirtilmektedir.

Endüstriyel uygulamaların soğutma ve/veya durulama özelliklerinden, prosesten kaynaklanan kullanılmış suların arıtımı ve yönetimde kullanılmak üzere, yeni metod ve teknolojilerin araştırılması ve geliştirilmesi için acil ihtiyaç; dünyanın kirletilmiş sınırlı su kaynaklarının korunması, geri dönüşümü ve yeniden kullanımıdır. Bu özellikle, çok miktarlarda su tüketiminin olduğu boyama ve üretimin yıkama/durulama kısımlarında, tekstil ve boyama endüstrilerinde önemlidir. Türkiye'de tekstil boyama ve son işlem proseslerinden kaynaklanan atıksuyun toplam hacmi yaklaşık 150 milyon m³/ton/yıl'dır ve bu suyun 2/3'ü boya ve durulama banyolarından kaynaklanır [1]. Sentetik organik boyalar ciddi tehlikeler ve çevresel problemler yaratmaktadır. Boya çıkış suları hem estetik problemler oluşturur hem de aynı oranda onlardaki boyalar çevreye etkilidir. Buna ek olarak boya çıkış suları mikrobiyel popülasyonlara toksik etki yapan kimyasal içerebilmekte ve memelilere toksik veya kanserojenik etki yapabilmektedirler. Ayrıca çevre kanunu boyar matbaa ve tekstil endüstrisinin atıksularının su ortamlarına deşarj edilebilmesi için kirlilik konsantrasyonları üzerine kabul edilebilir limitler belirtmiştir [2].



1850'ye dek renk sadece bitkilerin, ağaçların, likenlerin veya böceklerin esansı gibi doğal kaynaklardan, bitkilerden veya hayvanlardan elde edildi. 1856'da Perkin ilk boyayı sentezleştirdi. 19. y.y'nin sonlarında 90'dan daha fazla boya gıda firmalarında kullanıldı. Sentetik boyaların çoğu azo boyalardır ve karsinogenik olacağı tahmin edilmektedir. Ekosisteme renkli atıksuların deşarjı sucul yaşama estetik kirliliğın, ötrofikasyonun ve bozuklukların (parazitlerin) anormal kaynağıdır [3]. Uluslararası çevre standartları [4] daha katı olurken, boyalar gibi organik kirleticilerin giderimi için teknolojik sistemler son zamanlarda geliştirildi. [3]. Tekstil atıksularının arıtılmasında fiziksel metodlar (adsorpsiyon, membran prosesleri, vs.) biyolojik metodlar (biyodegradasyon) ve kimyasal metodlar (klorlama, kimyasal oksidasyon ozonlama, vs.) yaygın olarak kullanılmasına rağmen yetersiz kalmaktadır.

Atıksudaki organik kirleticilerin giderimi çevre korumada önemli bir ölçüdüdür. Boyar maddeler ve renk vericiler çevre iyileştirme çabalarının bir odağı olarak meydana çıktı. Bu çabalar tabakhane, tekstil fabrikaları ve diğđer renk verici imalat birimlerinin çıkış atıksularından renk vericileri gidermeyi büyük ölçüde hedef aldı. Bu boyalar sonunda toprak dolgular üzerinde çökeltilmiş çamurlar olarak elde edildi. Belki de çevre ekosistemi üzerine en az istenmeyen sonuçlardan dolayı boyar maddelerin toplam katagorisi içinde azo boyalar önemli bir bölümü teşkil eder. Son incelenen makalelerde yarı iletken yüzeyler üzerinde ışığa karşı hassaslaştırılmış degradasyonun renkli organik kirleticiler için bir iyileştirme olabileceğı önerildi [5]. Genelde boyalar zayıf biyoojik parçalanabilirler veya çevresel şartlara etki etmektedirler [2].

Boyar maddelerin sebep olduğı kirliliğın üretim ve proses esnasında deşarjı ve kaybedilmesi, yıllardan beri çok önemli çevre problemi haline gelmiştir. 1996'dan Hong Kong'da yapılan bir inceleme boyama ve dokuma endüstrilerinden kaynaklanan atıkların, toplam dreneja çok büyük miktarlarda COD ve renk kattığını göstermiştir. Boyaların çevresel riskleri sadece renk ve COD'den değıl, sağık riski oluşturtmasından kaynaklanır. Yüksek yapılı organik bileşikler olmalarından dolayı boyalar genel olarak biyolojik olarak çok zor bozulurlar. Bu sebeple klasik biyolojik proseslerle boyama atıksularının arıtımında iyi sonuçlar alınabilmesini sağlamak zordur.



Koagülasyon ve adsorpsiyon gibi fiziksel proseslerin kullanımı sadece kirliliğin atıksudan diğer bir yere geçişini sağlar ve ikinci bir kirlilik oluşturur [6].

Su ekosisteminde su ve sucul canlılara ve besin zinciriyle diğer canlılara bu kadar zararlı etkileri bulunan boya atıksularının bilinen konvansiyonel yöntemlerle arıtılabilirliği yetersiz kaldığından özellikle son yıllarda su ve atıksu arıtımı için araştırmacıları "İleri Oksidasyon Yöntemleri (AOP)"ne yöneltmiştir. Bu proseler arasında "Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi" kirleticileri zararsız son ürünlere dönüştürmesi açısından çevre dostu yeşil prosesler olarak çevre kirliliğinin önemli dercede azaltılmasında endüstrilere yeni arıtım olanakları sunmaktadır.

Kullanılan değişik yarı iletkenler arasında TiO_2 ve ZnO yüksek fotoelektrik hassasiyetleri, stabiliteleri ve büyük band deliklerinden dolayı ayrı çevre kirleticilerinin degradasyonu için iyi fotokatalizörler olarak bilinmektedir. Uygun bir ışık kaynağı ile aydınlatıldığı zaman fotokatalizör, değerlik bandında serbest elektronlarla üretilen elektron/delik çiftleri kirleticileri sonunda minerale dönüştüren kimyasal reaksiyonların başlangıç serileridir. Bu proses ile çoğu toksik kimyasallar parçalanabilir. Ayrıca zararsız ekoloji dostu nihai ürünlerin oluşumu bu prosesin başka cazibeli özelliğini göstermektedir [5].

Bir atıksu arıtma alternatifi olarak elektorkoagülasyon (EC) tekniğinin tam potansiyeline henüz farkına varılmaktadır. Gelişmiş mühendislik dizaynı için daha fazla temel bilgiye gereksinim duyan hala ampirik olarak en iyi kullanılmış bir procestir. EC çoğu yüzey ve ara yüzey olayları içeren kompleks ve fiziksel proseslerden oluşur. Literatür çalışmaları koagülatörün (pıhtılaştırıcı) üst – akış konfigürasyonun yatay akış konfigürasyonundan daha iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca sonik (ses) alanın kullanımı, karıştırma odası ve karma EC – EF tekniği verimi artırır ve bu prosesin daha iyi kontrolünü sağlar. Bu teknoloji pek çok avantajı ve dünyada değişen stratejik su ihtiyaçlarının doğası yüzünden su arıtma arenasını azaltmaya devam edecek [7]. Ayrıca elektorkoagülasyonun kimyasal madde ilavesi olmaksızın sadece elektrotlarla gerçekleşmesi, ekonomik açıdan etki –



maliyet fizibilitesi yönünden hem çevrenin korunması hem de endüstrilere yeni alternatifler sunması bakımından bu yöntem önemli olmaktadır.

Bu bağlamda elektrokimyasal (elektrokoagülasyon) – fotokatalitik oksidasyon yöntemlerinden oluşan seri arıtım prosesi, bozulan ve tahrip edilmeye devam edilen ekolojinin iyileştirilmesi ve korunması yönünden ve endüstrilere ekonomik olarak yeni olanaklar sunması açısından su arıtma arenasında önemli yer alacaktır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; ticari tekstil boyalarından reaktif mono azo Remazol Brilliant Red F3B ve boyayla karşılaştırma amaçlı kullanılan asit tetra azo Sirius Red F3B boyaalarının elektrokimyasal ve fotokatalitik oksidasyon yöntemleriyle seri arıtımın boyaaların renk giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesidir. Bu kapsamda öncelikle fotokatalitik oksidasyon prosesinde proses performansını belirlemek için katalizör ve lamba tipi, katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti, akış debisi gibi değişik parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Prosesin kinetik modeli çıkartılarak hız sabiti ile proses parametreleri arasındaki bağıntı ortaya konmuştur. Ayrıca TOC incelenerek mineralizasyon araştırılmış ve değerlendirmeler yapılmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle yapılan bu çalışmalardan sonra seri arıtıma geçilerek bu seri prosesin boyaaların renk giderimlerine etkileri incelenmiştir. Birincil proses olarak elektrokimyasal yöntemlerden elektrokoagülasyon ile renk giderimi sağlanan boya çözeltileri ardından ikincil proses fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle fotokatalitik oksidasyona uğratarak seri arıtım gerçekleştirilmiştir. Ayrıca seri arıtım sisteminin proseslerinin yerleri değiştirilerek birincil proses fotokatalitik oksidasyon ve ikincil proses elektrokoagülasyondan oluşan seri arıtım sistemi uygulanarak bu sistemin boyaaların renk giderim verimleri üzerine etkileri incelenmiş, TOC analizi ile mineralizasyon araştırılmış ve gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

2. BOYAR MADDELER, TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ve ARITIM METOTLARI

2.1. Boyar Maddeler ve Yapısal Özellikleri

Kısaca boyalar renkli, iyonlaşabilen aromatik organik bileşiklerdir. Ayrı kimyasallardan oluştukları kabul edilmelidir ve tüm kimyasallar gibi bazı diğer kimyasallara karşı reaksiyonlarda benzerdirler ve farklı olarak diğerlerinden değişiktirler. Bu, toksik oldukları olasılığını kapsar. Karsinojenik ve mutajenik veya başka bir şekilde sağlığa zararlı olabilirler [8].

Boyalar aromatik organik bileşiklerdir ve aslında temelde benzenin yapısına dayanır. Bizim için, benzen renksiz bir akışkan olarak görünür. Gerçekte boyaların yaptığı gibi elektromanyetik radyasyonu tam absorbe eder, fakat onu göremediğimiz için bunu yaklaşık 200 nm'de yapar [8].

2.1.1. Boyar Maddelere Renk Veren Etkenler

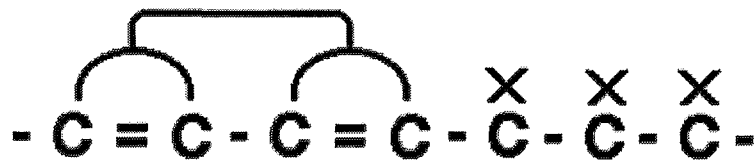
2.1.1. 1. Kromofor

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 [8].



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 [8].

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 [8]. Aşağıdaki şekil 2.1'de karbon zincirinde ardışık çift bağlar gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Karbon Zincirinde Ardışık Çift Bağlar [8]

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 [8].

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 [8].



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 [8].

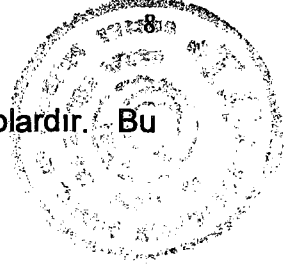
Bilinen kromofor grupları şunlardır:

- $-C=C-$
- $-C=N-$
- $-C=O-$
- $-N=N-$
- $-NO_2$
- Quinoid halkalar [8]

2.1.1. 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 [8].



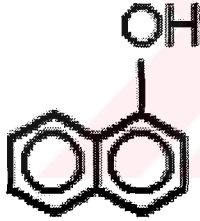
Bilinen auxokrom grupları şu şekilde gösterilmektedir:

- - NH₃
- - COOH
- - HSO₃
- - OH [8]

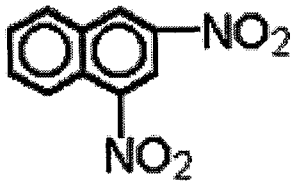
Bir auxokrom ile renk arttırma şu şekilde açılabilir:



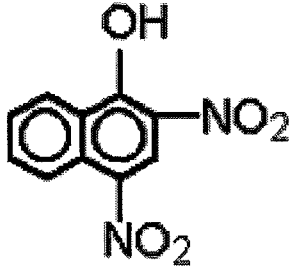
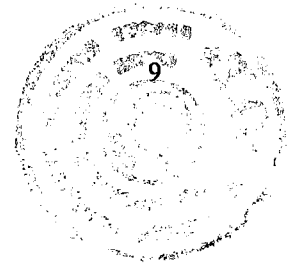
Soldaki renksiz bir bileşik naftalindir [8].



Naftaline tek bir hidroksil grubunun eklenmesi renksiz bileşik olan fakat biri iyonlaşan 1-naftolü üretir [8].



Hidroksil grubu yerine kromofor olan nitro grubunu eklersek 2,4-dinitronaftalini elde ederiz. Bu kromofor ilavesi onun açık sarı olmasına neden oldu [8].



Hidroksil veya nitro grupları yerine hem hidroksil hem de nitro grupları eklenirse koyu sarı boya, Martius sarısını elde ederiz [8].

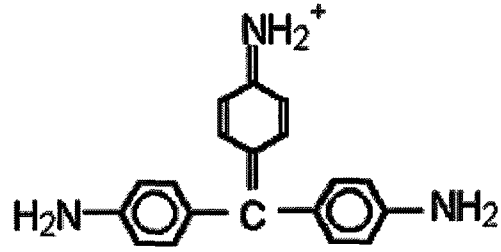
Hem auxokrom hem de kromofor eklenmesi bileşiğin maksimum absorpsiyonun çok daha güçlü değişikliği ile sonuçlanır. Hidroksil grubu auxokromun kromofor olduğunu gösteren rengi koyulaştırmalıdır [8].

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 [8].

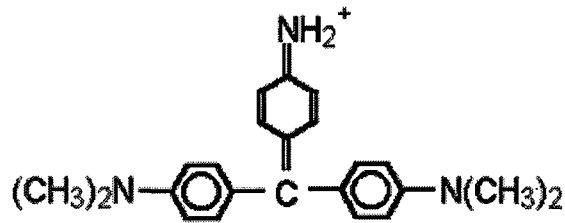
2.1.1.3. Değiştiriciler

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 [8].

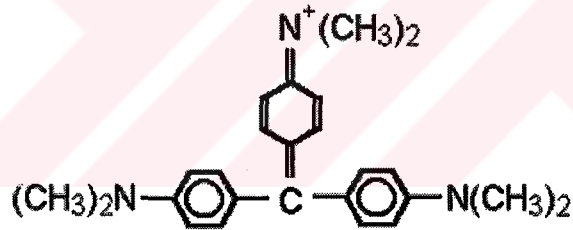
Değiştiricilerle renk değişikliği şu şekilde açıklanabilir:



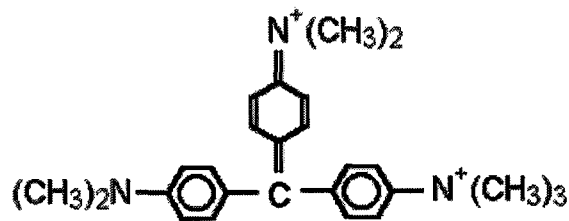
Herhangi bir metil grupları olmaksızın esas boya pararozanilin olarak (para anilin kırmızısı) adlandırılır ve kırmızıdır [8].



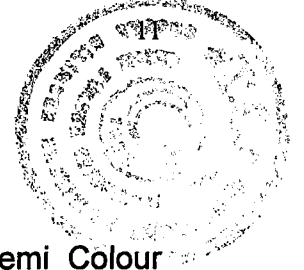
Dört metil grubu eklendiğinde kırmızımsı erguvani (menekşe moru) boya Metil violeti (Metil menekşesi) elde ederiz [8].



Daha fazla metil grupları eklendiğinde böyle altı gruba sahip erguvani mavi boya kristal violeti elde ederiz [8].



Eğer yedi metil grubu eklenirse son boya Metil green'dir [8].



2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyalar için en iyi bilinen uluslararası sınıflandırma sistemi Colour Index'tir. Society of Dyers and Colourists tarafından 1924'te bulunmuştur. Bu sınıflandırmada ilk olarak boyaların uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre de C.I. numarası atanmaktadır. C.I. numaraları ve jenerik isimlerin şirketler tarafından kullanılması için şirketlerin Society of Dyers and Colourists'e kayıt olmaları gerekir. Boyalar kimyasal özelliklerine göre veya uygulama metoduna göre sınıflandırılabilir [9]. Yaygın olarak kullanılan boyaların sınıflandırılması tablo 2.1'de sunulmaktadır.

Tablo 2.1. Boyaların Sınıflandırılması [10]

Boya Sınıfı	Bağın Türü	Lif Türü
Asit	İyonik	Protein, sentetik
Baz	İyonik	Sentetik
Direkt	İyonik	Selüloz
Reaktif	Kovalent	Selüloz, Protein
Azoik	Çökelme	Selüloz
Sülfür	Çökelme	Selüloz
Disperse	Kollaidal	Sentetik

Boyar maddeler kimyasal yapılarına, çözünürlük özelliklerine ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmalar aşağıda sunulmaktadır.

2.2.1. 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:



➤ **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 [11].

➤ **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 $(\text{boya}.\text{SO}_3)-\text{Na}^+$ genel formülüyle ifade edilir. Direkt boyar maddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyar maddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlığında 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 [11]. 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 [9].

➤ 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 [11].

➤ 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 [11].

➤ Sülfür Boyar Maddeler:

Sülfür boyar maddeler amino ve nitro gurupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid 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 [11].

➤ 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 grubu 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 [11].

➤ Mordan Boyar Maddeler:

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar 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 [11].

➤ Metal – Kompleks Boyar Maddeler:

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları 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 [9].

➤ **Dispers Boyar Maddeler:**

Dispers boyar maddeler amino ve hidroksik grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilen, 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 poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır [9].

➤ **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 [9].

➤ **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 [11].

➤ **Geliştirilmiş Boyar Maddeler:**

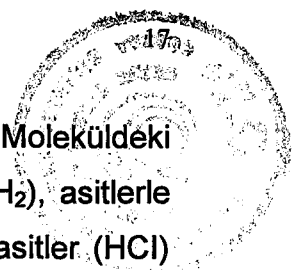
Bu boyalar pamuk ve poliamid elyafların boyanmasında kullanılır. Işığa dayanıklılıkları azdır ama boyanan elyafın çabuk yıkanmasından dolayı tercih edilirler. Önce boya maddesi içeren kimyasal, elyaf üzerine adsorbe edilir, daha sonra ikinci bir kimyasal geliştirici uygulanır ve kumaş yıkanır. Kullanılan bu kimyasallardan ilki elyafın boyamaya olan yatkinliğini 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 [11].

2.2.2. 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:

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 (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 ($-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ 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.

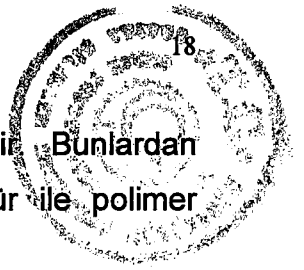
2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler:

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

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.

2.2.3. 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, antrakınon, 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 [12].



2.2.3.1. 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 çalışan direkt boyarın aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Işık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyar maddelerden daha düşük, direkt boyalardan daha üstündür. Küp 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 [13].

İlımlı 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 (örneğin 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 [14].

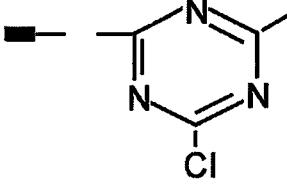
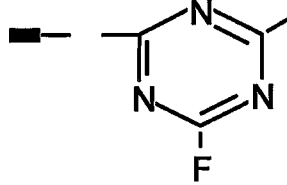
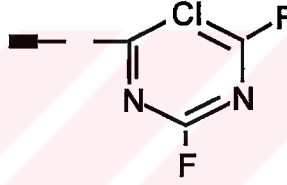
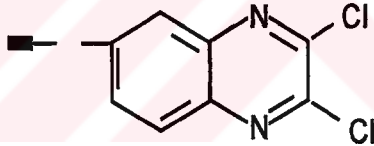
Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyalar reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar. Belli başlı reaktif gruplar ve üreticileri tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyar Madde Üreticileri [13]

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
MONOFLOROTIAZINE (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

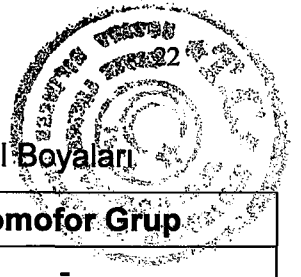
Reaktif tekstil boyaları boyama işlemlerinde çok fazla ve yaygın bir şekilde kullanılan boyalardır. Bu boyalar genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden ibarettir [13]. Bu özellikler tablo 2.3'de sunulmaktadır.

Tablo 2.3. Reaktif Boyalardaki Bazı Gruplar ve Özellikleri [13]

Anchor Grup	Açıklama	Özellik
Monoklorotriazin (MCT) Monochlorotriazine		➤ 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)
Vinilfölfon (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 [13]. Çeşitli Remazol tekstil boyaları ve özellikleri sırasıyla tablo 2.4 ve 2.5'de [13] gösterilmektedir.

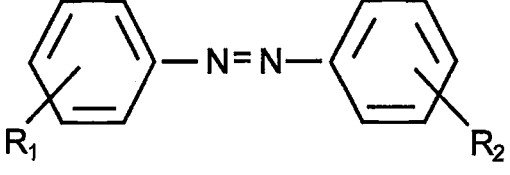
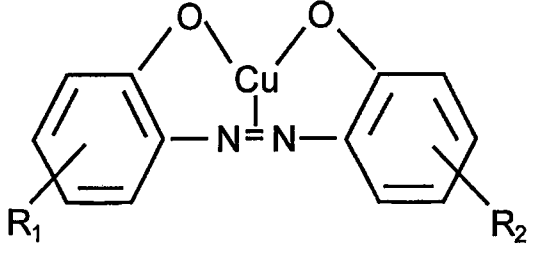
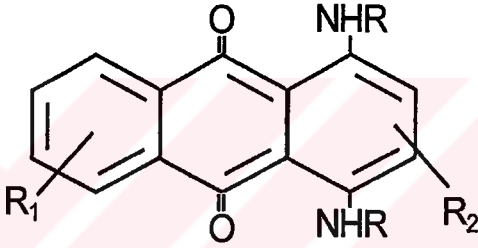
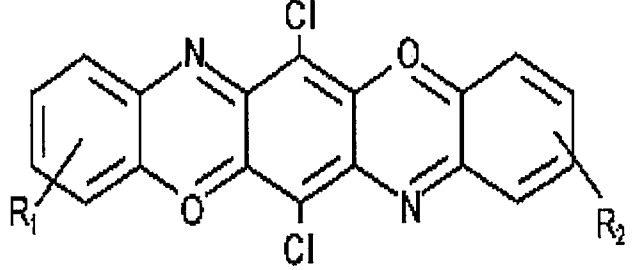


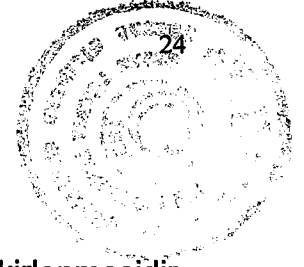
Tablo 2.4. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları

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 2.5. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri [13]

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 renkler, parlak tonlar ➤ Yüksek ışık kalıcılığı
Cu-(Ni) Formazin		➤ Kırmızımsı, yeşilimsi ve mavi tonlar ➤ Yüksek ışık kalıcılığı ➤ Cu, Ni metal kompleks
Triphendioxazine		➤ Mavi, kırmızı, menekşe renkler, parlak tonlar ➤ Yüksek ışık kalıcılığı ➤ Organik bağlı AOX
Cu ve Ni Phthalocyanine		➤ Parlak turkuaz ve yeşil tonlar ➤ Yüksek ışık kalıcılığı ➤ Kararlı metal kompleks



2.3. Tekstil Endüstrisi ve Atıksuları

Tekstil işletmelerinde en önemli çevresel problem su kirlenmesidir. Tekstil işletmelerinin atıksularının karakterizasyonunda literatür değerlerini kullanarak genelleme yapmak mümkün değildir. Her işletmenin gerek üretim tipi, gerekse üretimde kullandığı teknoloji ve kimyasal maddeler ile su miktarı değişkenlik göstermektedir. Üretimde kullanılan su miktarına bağlı olarak da kirlilik yüklerinin değişim aralığı artmaktadır. Tüm endüstrilere her zaman önerildiği gibi kullanılan su miktarının ve kimyasal maddelerin azaltılması yani optimizasyonu, kaynakta kirliliğin kontrol altına alınması ve suların proseste tekrar kullanılabilir düzeyde arıtılması çevre kirliliğinin kontrol altına alınmasında en ideal durumdur. Ancak bu ideal durumun gerçekleşmesi ancak endüstrinin bu konudaki bilincine bağlı olmaktadır. Endüstriyel kuruluşların pek çoğu da ancak bir zorunluluk doğduğunda çevre bilincine sahip olmaktadır. Tekstil atıksularının arıtılmasında limitleyici faktör atık suyun deşarj standartlarıdır. 19919 sayılı Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde Tablo 10.1'den 10.7'ye kadar verilmiş olan tekstil atıksularının alıcı ortama deşarj standartları incelendiğinde BOI₅, KOI, toplam askıda katı madde, amonyum azotu, serbest klor, toplam krom, sülfür, sülfid, yağ ve gres, sülfid, pH, fenol, ZSF parametreleri açısından bir kısıtlama söz konusudur. Renk atıksu deşarjında mevcut standartlara göre limitleyici bir parametre olmamakla beraber estetik açıdan problem yarattığı gibi kıt bir kaynak olan suyun yeniden kullanım imkanını da kısıtlamaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilmiş olan kıyısı deşarj standardında renk için açık denizlere deşarj için maksimum 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir [15].

Tekstil boyalarının içeriği, çeşitli boyaların kullanımı nedeniyle oldukça çeşitlidir. Fakat genel olarak boyalar 2 bileşikten oluşur: Kromofor ve fonksiyon grubu [10]. Kromofor boyanın rengi için önemli bir bileşiktir. Bir ya da birden çok bağlar içerir (Örn: Azo N-N). Bu bağlar değişikdir ve ışığı absorblayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlar. Kromofor grupları çok değişik kimyasal yapıları ile sınıflandırılırlar. Boyalarda kullanılan en



yaygın kromofor grubu azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfürü içerir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlar. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılır. Tekstil materyalleri genel olarak 3 tip olarak gruplandırılır [16]:

- Selüloz: Pamuk, lignin, diğer bazı ipler
- Protein: Yün, ipek
- Sentetik İpler: Nayloni akrilik vb.

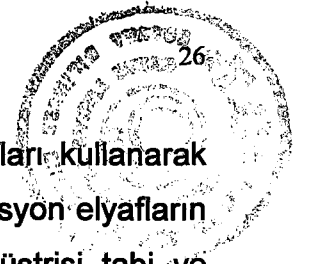
Boyalarla birlikte kullanılan diğer boya prosesleri ise şunlardır:

- Tuzlar
- Boya işlemini düzenlemek için kullanılan organik kimyasallar
- Oksidasyon bileşikler
- Ağır metaller (Krom, bakır ve kobalt yaygın olarak kullanılır)
- Deterjanlar [16]

Boyalı atıksular, çok değişkendir. 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 atıksular alkali özelliktedir. Aynı zamanda çıkış suları oldukça iyoniktir ve ağır metalleri içerir. Kontrolsüz deşarj edilen boya atıksuları, renk, oksijenin azalması, toksisite ve bioakümülyasyon olarak kirlilik yaratır. Renk, ışığı absorbe ettiği için, alıcı ortamda ışığın geçişini engellediği için zararlıdır. Rengin bilinen önemli etkisi, estetiği bozmasıdır. Boyaların içerdiği bazı kimyasal maddelerden dolayı, örneğin toksisite problemi benzen boyalarının aromatik aminlere bozunmasıyla görülür [16].

2.3.1. Tekstil Endüstrisinde Üretim

Tekstil endüstrisinde üretim çeşitli proseslerde gerçekleştirilir. Üretim ve üretim aşamaları şu şekilde açıklanabilir:



Tekstil endüstrisi kategorisi, tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Fabrikasyon elyafların üretim ve giyim sanayi bu kategori dışındadır. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir. Tekstil endüstrisi Cumhuriyet dönemine sayısı 10'dan az pamuk ipliği fabrikası ile girmiş, sonra en hızlı gelişen sektörlerden biri olmuştur. Halen Türkiye sanayisindeki payı %20'nin üzerindedir. Endüstri, İstanbul, Adana ve İzmir illerinde yoğunlaşmakla birlikte hemen hemen tüm yurda dağılmış durumdadır [9].

Tekstil endüstrisinin hammaddesi elyafıdır. Doğal elyaflar arasında pamuk, keten, kenevir, yün, ipek, mohair ve kıllar, fabrikasyon elyaflar arasında reyon, kazein, esetat-selüloz ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil bulunur. Tekstil endüstrisinde yer alan proses ve işlemler işlenen elyafla bazı farklılıklar göstermekle beraber çoğunlukla benzerdir. Pamuklu yün ve sentetik elyaflar için üretim aşamaları aşağıda özetlenmiştir [17].

Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Elyaflar İçin Üretim Aşamaları:

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerinin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı, açma temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar. Bunlar çoğunlukla mekanik kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık işlemleri, bobin ve çile hazırlanması, çözgüler, tahar, haşılama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemler de kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarlarda su kullanımı vardır. Başlıca terbiye işlemleri haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir. Haşıl sökme ve dokuma sırasında aşınma ve germeyi önlemek için uygulanan nişastanın asit veya enzimle giderilmesi işlemidir. Pişirme işlemi bir bazla pamuklu ürünün kaynatılması ve temizlenmesi işlemidir. Kasar klorit, hipoklorit veya hidrojen peroksit kullanılarak temizlenmesi işlemidir. Boyamada reaktif naftol, direkt, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boya türleri kullanılır. Kasar ve boya işlemlerinde çok fazla

miktarda su kullanılmaktadır. Apre son ürüne tutum, buruşmazlık, çekmezlik, su geçirmezlik gibi özelliklerin kazandırıldığı son işlemlerdir.

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde ilk ve en özenli fark yünün (yaprak, yapağı) yıkanmasıdır. Çok kirli yağlı atıksu oluşturan bu işlem ayrı bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yün aşama, taraklama gibi işlemler yapılır ve kamgarn veya strayhgarn iplik olarak sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılarak dokunur. Terbiye işlemleri arasında karbonizasyon, dinlenme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır. Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra da sıcak su veya kimyasal maddeler ile fisaj yapılır. Apre işlemleri keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsamaktadır.

Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yünlere karıştırılarak veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemlerinden geçer. Boyamada asit, bazik, dispers ve naftol gibi boyalar kullanılır. İpek iplik üretiminde ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri bulunur. Halı üretimi lateks ile taban kaplaması işlemini içerir. Keçeleştirilmiş ve dokusuz yüzeyli kumaş üretimi de keçeleştirme, yıkama boyama gibi işlemleri içermektedir.

2.3.2. Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Atıksuların karakteri elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOI_5 , KOl , 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 [17].

Boyar maddeler düşük biyolojik çözünürlükteki kompleks yapılardır, boyanın dayanıklılığına ve prosesin işletimine bağlı olarak, boya

banyosundaki boyar maddelerin konsantrasyonlarının aralığı 10–10000 mg/L arasındadır. %20 – 40'nın üzerindeki durulamayla tanktaki artan boya çözeltisi seyreltilir ve dokuma boyama esnasında hidrolize boya moleküllerinin %50 – 70'ni absorblar. Yarıdan fazlasının en azından 1 veya daha fazla alkil sülfonat reaktif grubu içerdiği azo bileşenlerinden oluşan 3000'den fazla boya, ticari pazarda yer almaktadır. Boyama prosesinin verimliliğine oranla, yıkama suyunda her iki hidrolize yapı ve sülfonatlanmış türevlerinden bazıları görünür [1] .

Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, COD toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptirler. Boyama atıksularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. 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 atıksuyunun COD içeriğinin sık sık inip – çıkmasına neden olur [18].

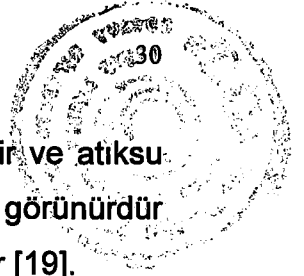
Boyama atıksularının sıcaklığı anormal yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90°C'nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının 40°C'ye varan sıcaklıkları, bu sıcak durulama sularına mal edilebilir. Yine boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar bu suların iletkenliğini arttırmaktadır. Boyama atıksuları kullanılan kimyasallar ve boyar maddelerden 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 sayabiliriz. 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 [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 [9].

Tekstil endüstrisinde kullanılan kükürtlü boyalar ve sodyum sülfat, sodyum sülfid, sodyum hidro sülfid gibi kükürtlü kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. 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 boyar maddelerin yanı sıra boyar maddesinin yaklaşık yarısına kadar kullanılan sodyum sülfür çözücüsü de atıksu konsantrasyonunu arttırmaktadır. Tekstil atıksuları biyolojik olarak ayrışabilmektedir, fakat özellikle boyar maddelerden 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 [9].

Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzeysel aktif madde içeren boyar maddeler 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 12–6000 mg/L arasında değişmektedir [9].



Çoğunlukla renk atıksu içinde farkedilebilecek ilk kirleticidir ve atıksu içinde boyanın çok küçük bir miktarı ($10-20 \text{ mgL}^{-1}$) son derecede görünürdür ve suyun saydamlığını ve su kütlelerinin gaz çözünürlüğünü etkiler [19].

2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Metodları

Tekstil endüstrisi birbirinden farklı çok sayıda ürünün üretimine dayalı bir endüstri olduğundan, üretimde kullanılan temel prosesler dolayısıyla atıksu özellikleri de çeşitlilik göstermekte olup farklı arıtma tipleri uygulanmaktadır. Tekstil atıksularının arıtımında biyolojik, mekanik veya fizikokimyasal metodlardan biri uygulanabilir. Bazı hallerde atıksu deşarj limitlerini sağlamak için birden fazla prosesin uygulanması gerekmektedir [20].

Tekstil endüstrisinde boya kirleticisi çevre kirliliğinin tehlikeli bir kaynağıdır. Genellikle böyle inatçı kirleticilerin giderimi için geleneksel fiziksel teknikler (koagülasyon, aktif karbon üzerine adsorpsiyon, ters osmoz ve ultrafiltrasyon, vs.) kullanılabilir [21]. Bununla birlikte genellikle bu metodlar yok edici değildir ve adsorbent mataryellerin ve katı atıkların ön arıtımı gereklidir ve pahalıdır [22].

2.4.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı

Tekstil boyama işlemlerinde farklı özellik ve kimyasal 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 [23].

Son zamanlarda, tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılması 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 [9].

Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında ise renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, birtakım 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 maddelerin parçalanmasında sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir [24].

Anaerobik arıtma işleminin azo boyası içeren karışımlardan renk giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda, orijinal 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 [25].

2.4.2. Tekstil Atıksularının Fiziksel Yöntemlerle Arıtımı

2.4.2.1. Adsorpsiyon Prosesi

Genelde boyalar biyolojik olarak zayıf parçalanabilirler veya çevresel şartlara etki etmektedirler. Boya içeren atıksuların renk giderimi kimyasal veya fiziksel metodlarla iki yolla yapılabilmektedir. Adsorpsiyon boya gideriminde sonuç çıkış sularında çözünmemiş boyaların konsantrasyonunu azaltmada etkili bir metottur. Kimyasal oksidasyon, koagülasyon ve ters osmoz gibi boya gideriminin diğer yolları genellikle ekonomik açıdan karşılanamaz durumdadırlar [2].

Renk giderimi için aktif karbon belki en güçlü adsorbent olarak kullanılabilir. Su ve atıksu arıtma endüstrisinde genellikle bu adsorban kullanılmasına karşın aktif karbon kullanımı yüksek fiyatlarda olduğundan, karbon adsorpsiyonu pahalı bir proses olarak bilinir. Son yıllarda boya gideriminde tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi için palmye ağacı tohumu, bambu ve erik çekirdeği gibi daha ucuz alternatif maddelerin araştırmaları büyük oranda yapılmaktadır. Çözünmemiş organik kirleticilerin giderimi için aktif karbon üzerine adsorpsiyonun fizibilitesi adsorpsiyon izotermi tarafından kanıtlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitenin başlıca yüzeysel alana ve gözenek hacmine bağlı olduğu iyi bilinmektedir [2].

Bir takım adsorpsiyon sistemlerinin adsorpsiyon teknikleriyle gelişmesine rağmen organik boyaların ekonomik yoldan uzaklaşması önemli bir problem olarak kalmıştır. Granüler aktif karbon en popüler adsorbanttır ve başarıyla kullanılır, fakat pahalıdır. Boyaların uzaklaştırılması için doğal zeolit kullanımı hakkında çok sınırlı bilgi vardır [26].

Adsorbant topları ile kavrayış (tutuş) oran tarifi adsorpsiyon hesapları için önemlidir. Sıvı fazın en büyük kısmından topların iç kısmına adsorbantların transferi için adsorpsiyon meydana gelmeden önce, kütle transfer projesi, film kütle transfer ve partiküller arası kütle transferi olabilir. İki partikül arası difüzyon mekanizması vardır. Bunlar gözenek difüzyonu olarak bilinen por hacmi içine adsorpsiyon difüzyonu (a) ve yüzey difüzyonu olarak bilinen por yüzeyleri boyunca difüzyon (b)'dir [26].

2.4.2.1. Membran Prosesleri

Mekanik ayırma proseslerinden ve klasik filtrasyon ile sadece 1-10 μm çapındaki tanecikleri sıvıdan ayırır. Sıvıdaki tanecik çaplarının küçük olması halinde mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz olarak adlandırılan membran ayırma sistemleri kullanılmaktadır [27]. Tablo 2.6'da membran sistemlerinin avantaj ve dezavantajları sunulmaktadır.



Tablo 2.6. Membran Sistemlerin Avantaj ve Dezavantajları [27]

Ultrafiltrasyon	Ters Osmoz	Mikrofiltrasyon
Düşük basınç (2 – 10 Bar)	Yüksek basınç (10 – 30 Bar)	Düşük basınç (0,5 – 5 Bar)
Az enerji gereksinimi	Fazla enerji gereksinimi	Az enerji gereksinimi
Yüksek geri kazanma (%95'e kadar)	Düşük geri kazanma (%50 – 80'e kadar)	
pH = 1 – 13	pH = 1 – 13	pH = 1 – 13
Yüksek sıcaklıkta işletme 80°C	Maksimum 45°C'ye kadar	Yüksek sıcaklıkta işletme
Oksidantlara karşı dayanıklı	Oksidantlara karşı dayanıklılığı sınırlı	Oksidantlara karşı dayanıklı
Yağ/su emülsiyonları, deterjan, organik maddeler, renk ve moleküllerin giderilmesinde kullanılırlar.	İyonların, ağır metallerin gideriminde kullanılırlar.	Yağ/su emülsiyonları, aktif çamur sistemlerinden biyokütle ayrılması, sertlik, bulanıklılık ve renk gidermede kullanılırlar.

Membran sistemleri tekstil atıksularından boyar maddeleri uzaklaştırmada kullanılmaktadır. Arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Membran sistemlerinin en önemli problemi membranlarda biriken maddelerin uzaklaştırılmasıdır [9].

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 kullanılabilir. Bu proseslerde %95'e varan verimler elde edilebilmektedir [9].

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 [28].



Ters osmoz ile gözenek çapı 0.001 μm küçük olan maddelerin ayrımı sağlanmaktadır. Enerji tüketimi ve basıncın yüksek olmasının yanı sıra maksimum 45°C'de çalışan ters osmoz membran sistemleri ile maddelerin ayrımı (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 sınırlılığıdır [9].

Elektrodializ ise tekstil atıksularının arıtımında kullanılan diğer bir ayırma prosesidir. Bu proseste en önemli parametre kullanılan membranların 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 sağlanmaktadır. Boyama prosesi atıksularının ters osmoz ile arıtılması için yapılan çalışmada, poliakrilik – zirkonyum oksitten yapılmış tüp şeklindeki membran kullanıldığında boya pigmentlerinde %97 azalma ve %95 geri kazanım sağlanmıştır [19].

2.4.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı

2.4.3.1. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine bağlıdır. Bu proseslerden bir kısmının avantaj ve dezavantajları tablo 2.7'de gösterilmektedir. Bu proseslerde ç boyar maddelerle oluşan toksik bileşiklerin oksitlenerek biyolojik olarak parçalanabilir şekle dönüştürülmesi temel amaçtır. Bu nedenle oksidant

olarak ozon (O_3), klor (Cl_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Tablo 2.7. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Avantaj ve Dezavantajları [9]

Arıtım Prosesi	Avantaj	Dezavantaj
Fenton	Ekipman basit ve kolaylığı COD'nin azaltılması (reaktif boyalar dışında)	Çamur oluşumu Uzun reaksiyon sürmesi Tuz Oluşumu Tehlikeli atıklar
Fenton Çamur Geri Kazanım Sistemi (FSR)	Ekipman basit ve kolaylığı (reaktif boyalar dışında)	Tuz oluşumu Gaz oluşumu (H_2O_2 elektroliz esnasında)
UV/ H_2O	Çamur oluşur, tuz oluşur İşletme kolaylığı ve güvenlik Kısa reaksiyon süresi COD azalması	Tüm boyalara uygulanmaz SS partiküllerinin ayrılması gerekir
O_3/H_2O_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 (O_3), oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine 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 [9].



Ozon kuvvetli oksitleyici özelliğe sahiptir. Bu nedenle ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Strickland ve Perkins tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için

kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır [30].

H₂O₂-Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı): Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOI giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOI gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir [31].

Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir, organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır [32].

Klor: Klor hem dezenfektan hem de oksidant özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitlemektedir. Sonuçta daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan oksidant klor bileşikler Cl_{2(g)}, NaOCl, ve ClO₂'tir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde Cl_{2(g)}, NaOCl yaygın olarak kullanılmaktadır. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir [9].



Bu yöntemle birçok boyar maddenin rengi giderilebilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı ortamlarda bazı olumsuz etkileri de söz konusudur [9].

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 boyar maddeler üzerinde oldukça etkilidir. Son renk giderme prosesi olarak kullanılabilir [9].

Hidrojen Peroksit: Hidrojen peroksit (H₂O₂) normal şartlar altında oldukça etkisizdir. Fakat asidik ortamda demir (II) ile fenton reaktifini oluşturmaktadır.

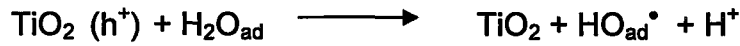
Acid Red 337 ile hazırlanan sentetik boya ve Acid Red 151'in kullanıldığı boya atıksuyundan fenton prosesi ile renk ve COD giderme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar sonunda sentetik numune için renk giderme verimi %96, COD giderme verimi 290 mg/L'den 55 mg/L düşürülerek %81 olarak gerçekleşmiştir. Atıksuda ise renk giderme verimi %91, COD giderme verimi 2380 mg/L'den 650 mg/l düşürülerek %73 olarak gerçekleşmiştir [33].

2.4.3.2. Fotokatalitik Oksidasyon

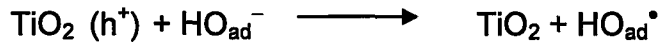
Fotokatalitik prosesler katalizör olarak yarı iletken metal oksit ve oksidan olarak oksijeni kullanmaktadır. Sadece kristal şeklinde TiO₂ kararlılık, iyi performans ve düşük maliyet gibi çoğu kazanç vasıflarına sahip görünmesine rağmen şimdiye kadar çoğu katalizör test edildi. Fotokatalitik proseste başlangıç olay, elektron – delik çiftlerinin oluşumu ile radyasyonun absorpsiyonudur [34].



Delikler adsorbe edilen H₂O veya HO⁻'yu reaktif OH[•] radikallerini oksitleme yeteneğine sahip olduğu için oluşan elektronların önemli redüksiyon kuvveti onları bazı metallere ve süper oksit radikal iyon O₂^{•-}'nin oluşumu ile çözünmüş oksijene indirgemeye olanak tanır [34].

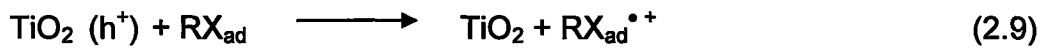


(2.7)



(2.8)

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 [34].

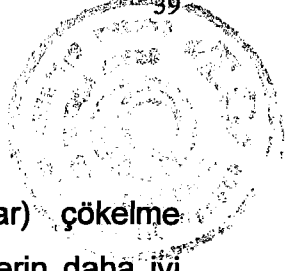


Ne yazık ki, elektron delik çiftlerinin önemli bir bölümü indirgen kuantum verimi yüzünden tekrar birleşmektedir. Fotokatalize ayrılan çalışmaların çoğunda solar spektrumun dalga boylarının olası işletmesi vurgulanmaktadır. Fakat TiO_2 'nin absorpsiyon spektrumu arasında üst üste bindirme ve zeminde güneşten daha zayıf olduğu için bu sadece kısmen doğrudur [34].

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 [34].

2.4.3.3. Kimyasal İndirgeme

Kimyasal indirgeme tekstil atıksularının ön arıtmada kullanılan yöntemlerden biridir. Azo boyar maddeler çift azo bağının parçalanması ile aromatik aminlere çevrilebilir. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyar maddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Pek çok azo boyar madde için kimyasal 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 okzalot ve SnCl_2 'dir [24].



2.4.3.4. Kimyasal Koagülasyon

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 kollaidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift 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 kalloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir [35].

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. 650 mg/l COD, 128 NTU türbiditeye sahip olan atıksudan çalışmalar sonunda %70 COD, %99 türbidite giderimi gerçekleşmiştir [11].

Bu yöntemde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kalloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , FeSO_4 ve kireç sayılabilir. Tünay et al., tarafından yapılan çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür [36].

Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmaktadır. Bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi oldukça yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon – flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur [24].

Bu yöntem tekstil endüstrisinde atıksuyun renklenmesine neden olan boyar maddelerin çöktürülerek uzaklaştırılmasında kullanılır. Koagülasyonla renk giderilmesindeki dezavantajlar şunlardır:

- Sadece dispers haldeki boyalar için yüksek renk giderme verimi elde edilebilmesi, çözünür haldeki boyalar içinse, etkili bir şekilde renk giderilmesi
- %70'in üzerinde renk giderimi için aşırı dozda koagülant kullanılması
- Aşırı koagülant kullanılmasından dolayı büyük miktarda çamur oluşumu
- Kimyasal madde tüketimi dolayısıyla işletme maliyetlerinin yüksek olması
- Sülfat miktarı fazla olan atıksularda kullanıldığında sülfat miktarının artması [36]

2.5. En Uygun Arıtma Teknolojisi Yaklaşımı

Fotokimyasal prosesler su tasfiyesinde, hava temizlemede (uçucu bileşiklerin giderimi) ve karbon adsorpsiyonunda (hem uçucu hem de uçucu olmayan kirleticilerin giderimi) U.S. EPA onaylı geleneksel metotlara bir alternatif sağlar. Bu geleneksel proseslerin zaafı kirleticilerin yok edilmemesidir. Daha doğrusu kirleticiler bir fazdan diğerine taşınır. Ultraviyole ışık oksidasyon prosesleri ile birleşme halinde bakteriyel maddeleri ve çözeltiden çözünmüş organikleri giderebilir. UV/O₃, UV/H₂O₂ ve heterojen fotokatalitik metotlar gibi ileri oksidasyon prosesleri (AOP) nispeten hızlıdır. Hidrokarbonları (klorokarbonlar ve klorohidrokarbonlar) içeren pek çok organiklerin tam yok edilmesi ile sonuçlanır. Heterojen fotokataliz, O₃ veya H₂O₂'den çok hava veya oksijeni ve düşük (çevre) sıcaklığında yarı iletken fotokatalizörü kullanır. Bu proses fotokatalizleşmiş ara ürünlerin önemli oluşumu olmaksızın organik kirleticilerin CO₂'e tam mineralleşmesine yol açar. Ayrıca TiO₂ veya ZnO gibi kullanılan fotokatalizörler ucuzdur ve uygun materyallerde desteklenebilir. Bu teknoloji endüstriyel potansiyele sahiptir [37].



Tekstil, kağıt ve bazı diğer endüstrilerden kalıntı boyları içeren atıksular biyolojik parçalanmaz. Adsorpsiyon ve kimyasal koagülasyon bu tip atıksuların arıtımının iki yaygın teknikleridir. Fakat, bu metodlar sadece ikincil kirliliğe sebep olup daha fazla arıtım gerektirerek boyları sıvıdan katı faza geçirirler. İleri oksidasyon prosesleri (AOP) atıksu ve çıkış atıksularındaki boyların ve diğer organiklerin yok edilmesinin alternatif teknikleridir. Genellikle bu prosesler kirleticilerin oksitleyici degradasyonu için UV/H₂O₂, UV/O₃ ve UV/Fenton reaktifini içerir. Yarı iletken fotokataliz, parçalanması için boya kirleticilere uygun bir şekilde uygulanabilen yakın zamanda geliştirilmiş bir AOP'dir [38].

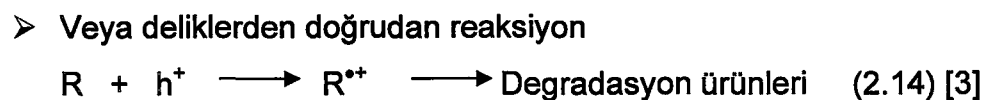
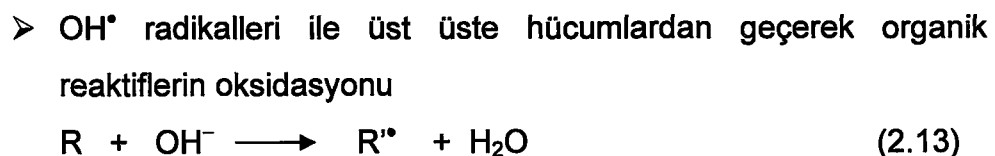
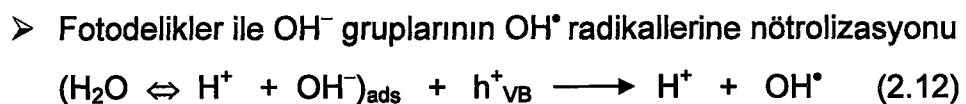
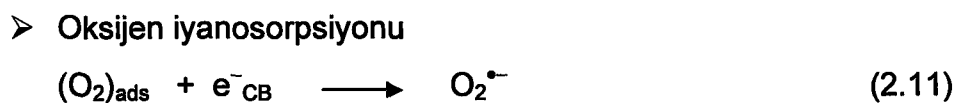
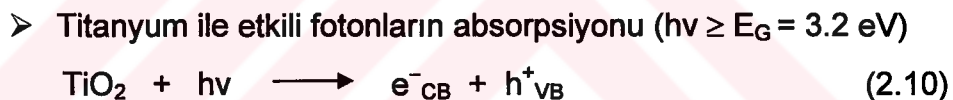
Dolu değerlik bandı ve boş iletim bandı ile karakterize edilen kimyasal bileşikte metal atomların elektronik yapısından dolayı yarı iletkenler (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS ve ZnS gibi) ışık - uyarılmış redoks - prosesler için hassaslaştırıcı gibi davranabilirler. Işıma üzerinde değerlik band elektronları bir delik gerisinde ayrılan iletim bandına taşınır. Bu elektron - delik çiftleri ya diğer moleküllerle tekrar birleşebilir ya da bağımsız olarak diğer moleküllerle etkileşebilirler. Delikler ya çözelti içindeki elektron vericileriyle her biri reaksiyona girer ya da hidroksil (oksidasyon potansiyeli 2,8 V) veya süperoksit radikaller gibi kuvvetli oksidasyon türlerini üretecek hidroksit iyonları ile tepkir. Kristal şeklindeki TiO₂ çoğu çevresel uygulamalar için kullanılmasına rağmen ZnO band delik enerjisine göre TiO₂'ye uygun bir alternatiftir. Ayrıca ZnO tozunun kuantum verimi TiO₂ tozundan önemli bir şekilde daha büyüktür ve daha yüksek katalitik etkiler ZnO için bildirilmiştir. Bu nedenle renkli çıkış atıksularının PCD'sinin (fotokatalitik degradasyon) basit teknolojisi tekstil ve diğer endüstrilerden atıksuyun kalitesini geliştirecek potansiyele sahiptir. Verimli alternatifleri kullanarak ekonomi daha fazla geliştirilebilir [38].

Reaktif boyların yüksek konsantrasyonlarını içeren atıksuların deşarjı boyar madde aktiviteleri ile ilgili iyi bilinen bir problemdir. Nispeten düşük tespit etme oranları yüzünden (%60 ve %90 arasında sıralama) ve çıkış atıksularının iyileştirilmesi için çoğunlukla kullanılan biyolojik proseslerin düşük veriminden dolayı tespit edilmemiş boyların %20'si çevreye deşarj

edilmektedir. Bazı reaktif boyaların kanserojenik veya mutojenik karakterleri yüzünden alıcı sularda rengin zararlı etkisi ve çıkış atıksularının biyolojik parçalanmaya karşı alışılmış direnci, bu tür kalıntıların yeterli arıtımı için yeni alternatifler araştırma gereksinimini ortaya koyar [39].

Son yıllarda, yarı iletken–yardımcı fotokataliz başlıca nispeten ucuz prosedürlerle gazlı veya sulu sistemlerdeki yüksek miktarda inatçı kimyasalları parçalayacak kapasiteden dolayı geniş bir şekilde inceledi. Bu raporlarda başlıca şu özelliklerinden dolayı en geniş çapta yarı iletken olarak kristal TiO_2 gözükmemektedir: Yüksek fotokimyasal reaktivlik, nispeten düşük–maliyet, sulu sistemlerde karanlık ve düşük çevresel toksisite [40, 41].

Yeni oksidasyon metodları veya "ileri oksidasyon prosesleri" (AOP) arasında heterojen fotokataliz önerilen mekanizmaları takip edip çoğu organik kirleticilerin toplam mineralizasyonuna yol açarak meydana çıkan yıkıcı teknoloji olarak görülmektedir [3]. Bu prosesler şu şekilde sıralanabilir:



Ayrıca UV–VIS absorpsiyon spektrası ZnO 'nun ışığın daha fazla

kuantumunu absorbe ettiğini göstermektedir. Dolayısıyla katalizör olarak ZnO kullanıldığı zaman görünür ışığın önemli miktarını kullanabileceğini kanıtlamaktadır. Bu nedenle solar uygulamalar için ZnO'nun kirletici degradasyonu için en iyi katalizör olacağını sonuçlandırabilir. Hem ZnO hem de TiO₂'nin amfoterik davranışı yarı iletken partikül yüzeyi üzerinde oluşan reaksiyonlarda önemli bir parametredir [5].

Her boya banyosu deşarjında (boya solüsyonu ve yıkama suyu) atıkla birlikte; büyük miktarlarda enerji, su ve yaralı kimyasalların atılmasıyla sonuçlanır. Dahası azo boyanın yüksek tüketimi ile, boyama fabrikalarının atıklarının (aromatik aminler gibi karsinogenik ürünlere ek olarak) göz önünde bulundurulacak düzeyde renk, AKM, ısı, pH ve yüksek COD içerdikleri bilinir. Boyama/durulama prosesindeki atıkların yeniden kullanımı için, konversiyonel metodla, (biyolojik, fiziksel ve kimyasal prosesler veya bunların kombinasyonları) kimi atıkların arıtımında etkisiz ve yetersizdir; bu yüzden, ileri arıtım bu proseslere eşlik etmediği sürece, renk giderimi, askıda/çözülmüş katı ve işlenmesi zor kimyasalların giderimi tam olarak gerçekleşemez. Bundan dolayı, bu gibi atıkların tekrar kullanımı; sadece, uygun arıtma tekniklerine, prosesin su kalitesi ihtiyaçlarını maddesel mineralizasyon ile karşılanmasının, son renk giderimine eşlik ettiği durumda mümkün olabilir [1].

Güncel araştırmaların çoğu, organik madde ve boyar maddelerin, ileri oksidasyon prosesinin yardımıyla, tam giderildiği; çözünmüş hava flotasyonu, ileri oksidasyon ve membran sistemlerini içeren entegre sistemler gibi teknolojilere odaklanmıştır. Renk ve zor işlenen materyeller gibi kimi atıkların arıtma çalışmalarında; aktif karbona adsorblamayı izleyen kimyasal koagülasyon, çok rastlanan bir durumu olsa da; harcanan aktif karbon ve çöktürme koagülantlarının gereksinimleri gibi, çıkan çamurun yönetimi daha ileri arıtma ve nihai bertaraf yöntemlerini gerektirir. İleri oksidasyon prosesi, tekstil boyama atıklarına renk, mevcut COD ve TOC giderimi için, H₂O₂, ozon ve/veya fenton indikatörleri içeren, UV ışık kaynağı içeren veya içermeyen, güçlü alternatifler gibi son yıllarda önerildi [1].

Ya organik ya da inorganik çoğu toksik su kirleticiler sırasıyla onların daha yüksek derecelerinde zararsız son bileşiklere tamamen minerale dönüşür veya oksitlenir. Bazı dezavantajlarının yanı sıra (UV – fotonların kullanımı ve spektral bölgede saydam olarak arıtılmış suya gereksinim; heteroatomların çok düşük bir oksidasyon derecesinde olduğu durumlarda yavaş tam mineralleşme, geliştirilen fotokatalitik mühendislik) heterojen fotokataliz ilginç avantajlar sunmaktadır [42]:

- Sulu ortamlarda ve pH'ın geniş aralığında ($0 \leq \text{pH} \leq 14$) toz TiO_2 'nin kimyasal stabilitesi
- Titanyum dioksitin düşük maliyeti (~ 10 FF/kg veya 1.54 €/kg)
- Kullanımda ucuz kimyasallar
- İlave kimyasal maddeler gerektirmemesi (sadece havadan oksijen)
- Düşük konsantrasyonlarda uygulanabilir sistem
- Değerli metal geri kazanımı için büyük biriktirme kapasitesi
- İnhibisyonun bulunmayışı ve genellikle suda mevcut iyonlarla düşük inhibisyon
- Çoğu organik kirleticiler için elde edilen toplam mineralleşme
- Biyolojik su arıtımında bakteri için bazen toksik halojenli bileşiklerle birlikte fotokatalizin verimi
- Diğer kirlilik giderme metodları (özellikle biyolojik) ile olası birleşme.

Kirleticilerin giderimi ve yok edilmesi için yukarıda açıklanan ileri oksidasyon proseslerinin yanı sıra geleneksel metodlara karşı önemli avantajlara sahip diğer bir alternatif elektrokoagülasyon yöntemidir.

Değişik endüstriyel uygulamalar için kimyasal olarak farklı boyaların büyük miktarları kullanılmaktadır. Önemli oran atıksu şeklinde görülmektedir ve çevreye dökülmektedir. Boyama prosesi ile ilgili suyun ve kimyasal ürünlerin büyük hacmini tüketen tekstil endüstrilerinde boyama prosesinden sonra boyaların %50'si kaybolur ve çıkış atıksuları içinde yok edilir [43]. Sentetik boyalar asidik, reaktif, bazik, dispers, azo, diazo, antrokinon bazlı ve metal kompleks boyalar gibi boyaların ayrı yapısal çeşitlerini içermektedir [44]. O suretle halen kullanılan tekstil atıksularının biyolojik arıtmının verimini

azaltırken onların çoğu biyodegradasyona karşı dirençlidir [45].

Boyaları içeren atıksu arıtımı ve onun renk giderimi ciddi problemler içerir. pH'ların geniş aralığı, tuz konsantrasyonları ve kompleks kimyasal yapılar arıtımlarından daha fazlasını bile engeller. Biyolojik prosese dayalı geleneksel atıksu arıtımı çıkış atıksularında inatçı boyar maddeleri gidermek için yeterince etkili değildir, çünkü yüksek molekül ağırlıklı bileşikler bakterilerce kolaylıkla parçalanamaz [46]. Boyaların giderimi için kullanılan fiziksel ve kimyasal metodlar (örneğin adsorpsiyon, kimyasal transformasyon, insinerasyon, elektrokoagülasyon, fotokataliz ve ozonlama) ve biyolojik veya enzimatik arıtım etkilidir, fakat oldukça pahalıdır [47].

Bu nedenle rengi giderme ve endüstriyel çıkış atıksularından toksik organik bileşikleri parçalama yeteneğinde atıksu arıtımının etkili bir metodunu bulmak gereklidir. Bir alternatif olarak, boyaları içeren atıksu renk giderimi için elektrokimyasal proses önerilmektedir. Yüzey organik bileşiklerin yıkımı ile sonuçlanırken elektrik akımı yüzey elektrotları üzerinde redoks reaksiyonlarını uyarır. Sıvıların, gazların ve katıların olası arıtımlarını yapar; ana reaktif, elektron temiz olduğu için çevreyle uyumludur. DC elektrik akımı çevre dostudur ve maliyet rekabet edebilen alternatiftir [48].

Elektrokimyasal degradasyon oranı organik kirleticinin başlangıç şartına bağlıdır. Organik konsantrasyon yüksek olduğu zaman ortalama akım verimi yüksektir. Hidroksil radikallerin ömrü kısa olduğu için (sadece birkaç nano saniye) oluştuklarında sadece reaksiyona girerler. Teorik olarak birim hacim başına organik kirleticinin artan miktarı degradasyon oranında bir artışa yol açarken organik madde ve oksidasyon türleri arasında çarpışma olasılığını artırır. Artan organik konsantrasyon arıtma verimi gerçekleştirecek uygulanabilir bir yol olabilir. Son zamanlarda katıları iyileştirme alanında önemli ilgi gören elektrokinetik teknikler sayesinde bu amaç gerçekleştirilebilir. Elektrokinetikler süresince oluşan birincil taşıma mekanizmaları elektrokimyasal difüzyon, elektroosmoz ve elektroforezdir [49].



Elektrokimyasal teknikler kirli su arıtımında kimyasal metotlardan daha çevresel olarak dostça olmasına karşın suyun elektrolizi, çoğu kez kirleticinin elektrolizi ile rekabet etme ve daha az enerji verimi gibi sekonder reaksiyonlar önemli bir dezavantajdır [50].

Elektrokimyasal tekniklerin verimini geliştirmek tamamen gereklidir. Son zamanlarda bu problemlerin üstesinden gelmek için çalışılan bazı metotlar bildirildi. Araştırmacılar SnO_2/Ti anodu ve PbO_2/Ti anodu gibi yüksek uygulamalı potansiyellerle ve üç boyutlu elektrot gibi elektrodun yapısını değiştirmeye odaklaştılar. Bu metotların hedefleri hidroksil radikallerini verimli bir şekilde üretmek ve organik kirleticileri mineralize edecek bu radikallerin çoğunu yapmaktadır [51].

Bu açıklamalar doğrultusunda; bu çalışmanın konusunu oluşturan ileri oksidasyon proseslerinden heterojen fotokatalitik oksidasyon ve elektrokimyasal arıtım proseslerinden elektorkoagülasyon yöntemlerinin boyar maddelerin özellikle reaktif azo boyar maddelerin gideriminde etkili olduğu, ekonomik açıdan fizibilitesi ve uygulama kolaylıklarından dolayı en uygun teknoloji olarak görülmektedir. Elektrokoagülasyon – fotokatalitik oksidasyondan oluşan seri arıtım prosesi yeni çalışmalara örnek teşkil etmesi açısından önemlidir.



3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Son 10 yıldır sosyal, politik ve bazı durumlarda çoğu katı düzenlemelerin çıkışına yol gösteren kanun yapan uluslararası izinlerle çevrenin yararına olan çeşitli ilginin sonucu olarak çevreyi korumaya adanmış araştırma aktivitelerinin daha hızlı değişimi kaydedildi. Biyolojik parçalanma proseslerinin aktivasyonunu önleyerek biyolojik alan üzerine toksik etkileri veren bu maddeler için özellikle katı kalite standartlarının yerine getirilmesi istenmektedir [34]. Bu nedenle çevre açısından kirleticilerin özellikle boyar maddelerin gideriminde İleri Oksidasyon Prosesleriyle (AOP) önemli uygulamalar görülmektedir.

Tüm ileri oksidasyon prosesleri (AOP) ortak kimyasal özelliği ile karakterize edilir: Tamamen azaltmayı ve hatta daha az reaktif kirleticilerin mineralizasyonunu elde etmeye uygun olan kuvvetli oksidasyon proseslerinde $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin yüksek reaktivliğini geliştirme kapasitesi. İleri oksidasyon prosesleri farklı reaktif sistemlerini kullanmasına rağmen tümü aynı kimyasal özelliklerle karakterize edilmektedir: $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin üretimi. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri olağanüstü reaktif türlerdir, çoğunlukla $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ oran sabitleriyle en çok organik moleküller bölümüne tesir ederler [34].

Atıksu arıtımında kullanılan oksidant için ve kirlilik problemlerini çözmek için yararlı niteliğe sahip etkisinden dolayı az seçicilikle de karakterize edilirler. Ayrıca belli arıtma gereksinimlerine daha iyi uygun olmasına bu şekilde izin veren $\text{OH}^\bullet$ radikalleri üretimi için farklı olası yöntemleri sundukları gerçeğe AOP'nin değişkenliği artmaktadır [34]. İleri oksidasyon prosesleri aşağıdaki tabloda sunulmaktadır.

Tablo 3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri [34]

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2/Fe^{2+}	Fenton
H_2O_2/Fe^{3+}	Fenton – benzeri
$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	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	

Atıksu arıtmalarında AOP'nin yerinde uygulaması H_2O_2 ve/veya O_3 gibi pahalı reaktiflerin kullanımı düşünülmelidir. AOP ile sunulan nitelikler biyolojik safhaya giren veya ayrılan toksik veya ateşe dayanıklı maddelerin oksitleyici degradasyon ile biyolojik arıtmaları tamamlamak için geliştirilebilir. Daha büyük ve ağır içerikli kirleticilerle birlikte atıklar ıslak oksidasyon veya yakma vasıtasıyla daha uygun arıtılabilir. Islak oksidasyon yüksek sıcaklıkta (130 – 300°C) ve basınçta (0.5 – 20 Mpa) kirletici oksidasyonunu elde etmek için oksijen veya havayı kullanır. Oksidasyon bir ekzotermik proses olduğu için basit termal denge göstermektedir ki, yaklaşık 20 g/L'den daha yüksek COD içerikli atıklar ototermik ıslak oksidasyona uğramaktadır, oysa daha zayıf atıklar için yanma sıcaklıklarını elde etmek için yakıt yanması hesaba katılmalıdır. Bu atıklar için yakıt yanma maliyetinin değerlendirmesi AOP uygulaması veya ıslak oksidasyon arıtımı için seçme kriterlerini verecektir [34].

Fotokatalitik oksidasyon AOP proseslerindendir. Bu proses ise kısaca ana hatlarıyla şöyle açıklanabilir:

Katalitik reaksiyona fotonlar karıştığında sistem fotokatalitik olur. Katalizör substrat ile yerinde veya uyarılmış durumda ve/veya birincil foto ürün ile herbiriyle etkileşim ile fotoreaksiyonu hızlandırabilir. Henüz ticari olarak uygulanabilir olmamasına karşın fotokatalitik prosesler su tasfiyesinde, bakteriyel maddeleri ve atık akıntıları içindeki çözünmüş organikleri yok etmede geleneksel metotlara bir alternatif sağlar. Proses bir oksidant ve

ultraviyole ışık kullanarak homojen veya hava, yarı iletken partiküller (fotokatalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen olabilir [37].

Ayrıca fotonlar prosese karıştığında fotokataliz bazı özel veya spesifik mekanizmaları karıştırmaksızın bir katalizörün varlığında fotoreaksiyonun hızlandırılması olarak tanımlanmaktadır. Fotoreaksiyonun mekanizmasına bağlı olarak katalizör her bir substrat ile onun normal enerji seviyesi halinde veya uyarılmış durumunda ve/veya birincil fotoürün ile etkileşim ile fotoreaksiyonu hızlandırabilir. Bu nedenle, kolay tanımlanmayan terim fotokataliz; ışığı ve birkaç maddeyi, katalizör veya başlatıcıyı ve reaksiyona etki edecek gerekli maddeleri göstermek için genel bir isimdir [37].

İleri oksidasyon prosesleri kullanılan katalizör tipine göre homojen ve heterojen olarak ikiye ayrılmaktadır.

3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Organik kirleticilerden atıksuyun iyileştirilmesi ozon veya hidrojen peroksit gibi oksitleyicileri kullanarak çözünmüş karbonlu türleri yakacak bazı oksidasyon proseslerini gerektirir. Önemlidir, fakat oksidasyon prosesi kirleticilerin tam yok edilmesine yol açar. Tek başına kullanıldığında, hiçbir oksidan etkili değildir [37].

Bununla birlikte O_3/UV ışık enerjisini kullanmada daha etkili olmasına ve nicel olarak H_2O_2 'yi vermesine karşın sadece fotolizleşmiş ozonun %5ca $^{\bullet}OH$ radikallerini verir. UV ışığı absorbe edecek uygun organik maddeleri içeren çözeltilerde H_2O_2 büyük konsantrasyonları kullanmaksızın oldukça verimsiz olur. O_3/HO_2^- için $^{\bullet}OH$ teşekkülü alkali ortamda asidik ortamdan daha etkilidir. Bu $^{\bullet}OH$ radikallerinin üretimi ve organiklerin oksidasyonu için $pH_s > 7$ gerektiren O_3/H_2O_2 /karanlık ile eşitliği bulur. $pH_s > 7$ 'de $^{\bullet}OH$ radikalleri üretimi için O_3/H_2O_2 /karanlık üzerinde O_3/UV kullanımında avantajlar yoktur. Alkali sulu çözeltilerde sık sık tekrarlanan dezavantajı pH'a bağlı olarak CO_3^{2-} ve/veya HCO_3^- ün aynı zamanda her yerde bulunmasıdır [37].

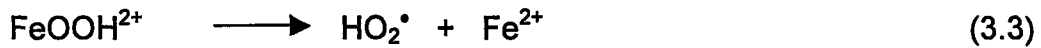
Homojen fazda üretilen $\cdot\text{OH}$ radikallerinin daha etkili sistemi kuantum veriminin ϕ_{254} , 0.50 olduğu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 'dir. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 'den $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH'a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır [37].

3.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton reaktifinin fenol ve herbisitler gibi atıksu içindeki toksik bileşikler yok edebileceği kanıtlandı. Fenton reaktifi ile $\text{OH}^\cdot$ radikallerinin üretimi Fe^{2+} tuzlarına H_2O_2 'nin eklenmesiyle meydana gelir [34].



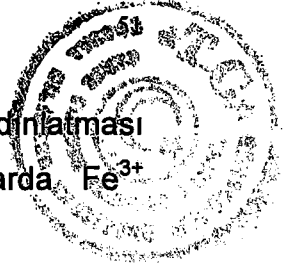
Bu, ne özel reaktifler ne de özel mekanizma gerektiren $\text{OH}^\cdot$ radikalleri üretiminin çok basit bir yöntemidir. Demirin çok bol olduğu gerçeğinden atıksu arıtımı için bu reaktif cazip oksidasyon sistemidir ve toksik olmayan elementi ve hidrojen preroksiti elde etmek kolay ve çevre açısından 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)



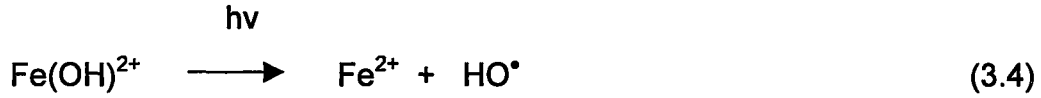
redüksiyonu ile sonuçlanabilir. Bu şartlarda demir gerçek katalizör gibi düşünülebilir [34].

3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri

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



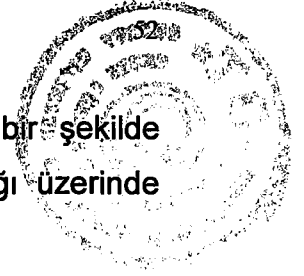
ve H_2O_2 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır. Araştırmacılar tarafından bu proseslere pek çok çalışma ayrılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarında yetersiz göstergeler bulunmaktadır. Fenton prosesleri uygulaması sıkı pH kontrolü gerektirir ve çamurlar ilgili boşaltma problemleri oluşturabilir [34].

3.1.3. UV/ Fe^{3+} – Oksalat/ H_2O_2

Işıkla yardımcı Fenton proseslerinin çok yakınlarda organik kirleticilerin azaltılması için foto – Fenton'dan daha etkili olabildiği ispatlanan UV–VIS/Demiroksalat/ H_2O_2 sistemidir [34].



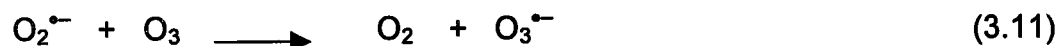
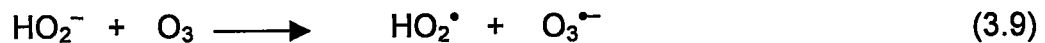
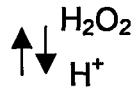
Demiroksalat, Fe^{3+} – polikarboksilat komplekslerinin eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe^{2+} veya Fenton reaktifinin sürekli bir kaynağını sağlayan H_2O_2 'li bileşik içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Ali Safarzadeh bildirmektedir ki, seçilmiş atıksuyun aynı hacmi arıtma için gerekli enerji foto – Fenton sistemine göre 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 Fe^{2+} teşekkülünün kuantum verimi 1.0 – 1.2'dir, oysa foto – Fenton prosesi ile Fe^{2+} 'nin ışınması 313nm'de 0.14'den 360nm'de 0.017'ye kadar azalır [34].
- Verimdeki büyük farklılık H_2O_2 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 Fe^{3+} içeren atıksularla görülmektedir [34].

3.1.4. Ozon Su Sistemi

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 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 Hoigné ve yardımcıları tarafından [52] başarılı bir şekilde çalışıldı. Hoigné, sulu çözeltideki ozon ayrışmasının $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin teşekkülünden dolayı geliştiğini gösterdi. Reaksiyon mekanizmasındaki $\text{OH}^\bullet$ iyonu deklanör (başlatıcı) rolüne sahiptir [34].

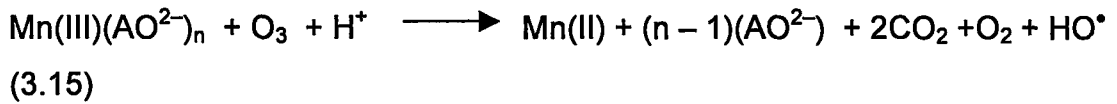


Ayrıca sulu çözeltide mekanizma ozon ayrışması süresince oluştuğu için H_2O_2 ile sarf edilmiş rolü açıklamaktadır. Bu nedenle ozonlu sulu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesinin $OH^\bullet$ radikalleri ile birlikte O_3 'ün ayrışmasını artıracakları aşıkardır. Ozonun ayrışma mekanizmasında aktif türler 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 $OH^\bullet$ radikallerinin daha yüksek kararlı – hal konsantrasyonlarının elde edilmesi ile sonuçlanabilir [34].

Sadece H_2O_2 dozaj sistemini ilave etmek gerekli olduğu için bir tek O_3 kullanılmasını kabul eden H_2O_2/O_3 prosesinin kullanılmasının önemli değişiklikler içermeyeceği söylenmelidir [34].

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

$HO^\bullet$ 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



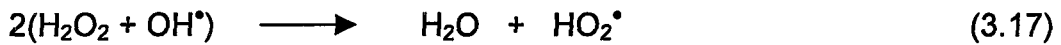
manganes kompleksleri ve ozon arasında reaksiyonun bir sonucu olarak $OH^\bullet$ radikallerinin teşekkülünden dolayı devam eder. Sistem priazin ve pridin gibi ateşe dayanıklı kirleticilerin azaltımı için etkili olduğu kanıtlandı [34].

3.1.6. H₂O₂ Fotolizi

Bu proses 280nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H₂O₂ içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu, H₂O₂'nin homolitik ayrılmasına neden olur [34].



Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0.5'te azaltılır. H₂O₂'nin kendisi OH[•] radikallerinden etkilendiği için

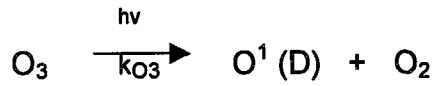


kuantum verimi 1 olur [34].

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm'de 18.6 M⁻¹cm⁻¹ olan H₂O₂'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu H₂O₂'nin fotoliz oranı pH'a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulundu. Bu, aslında 254nm'de 240 M⁻¹cm⁻¹ olan HO₂⁻ peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [34].

3.1.7. O₃/UV

O₃/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 O₃'ün söndürme katsayısı H₂O₂'den 3600 M⁻¹cm⁻¹ çok daha yüksektir. OH[•] radikalleri farklı reaksiyon yollarından geçerek üretildiğinden O₃/UV oksidasyon prosesi diğerlerinden daha komplekstir [34].



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 [34].

3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

3.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri

Heterojen fotokatalizi hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen trasferi, $\text{O}_2^{18} - \text{O}_2^{16}$ ve döteryum – alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksikliğini giderme, gazlı kirletici giderimi vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen katalizde ise bütün proses beş bağımsız aşamaya ayrılabilir [42]:

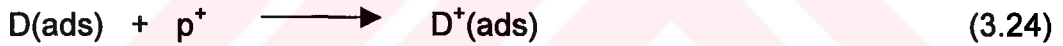
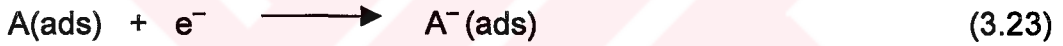
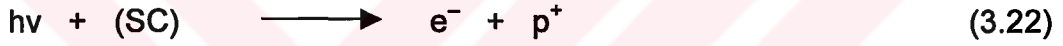
1. Akışkan faz içinde yüzeye reaktiflerin transferi
2. Reaktiflerden en az birinin adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış faz içinde reaksiyon
4. Ürünün desorpsiyonu
5. Arayüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışıyla aydınlandığı zaman elektronlar



ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneği olur [42].

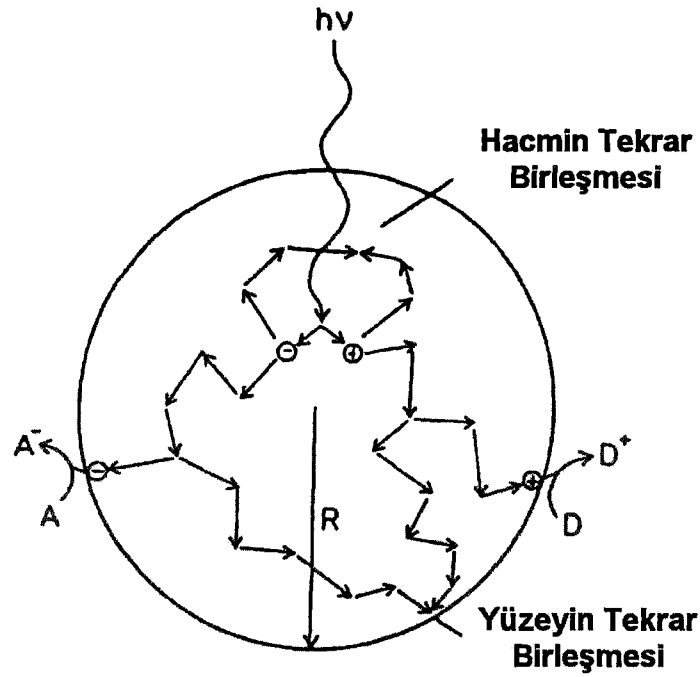
Chalcogenide tipli yarı iletken katalizör (SC) (oksitler –TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂,...– veya sülfidler –CdS, ZnS,...–) enerjinin eşit veya band – delik enerjilerinden E_G (hv ≥ E_G) daha büyük olan fotonlarla birlikte aydınlatıldığı zaman bu fotonların absorpsiyonu ve iletim bandında serbest fotoelektronlara ve değerlik bandında ışıl 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 ışıl delikler verici moleküllere iletilir (aslında delik transferi katıda vericiden bir elektronun ayrılmasına benzer) [42].



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 (hv' ≤ hv) biçimi veya sıcaklık altında bırakılan enerjidir [42].



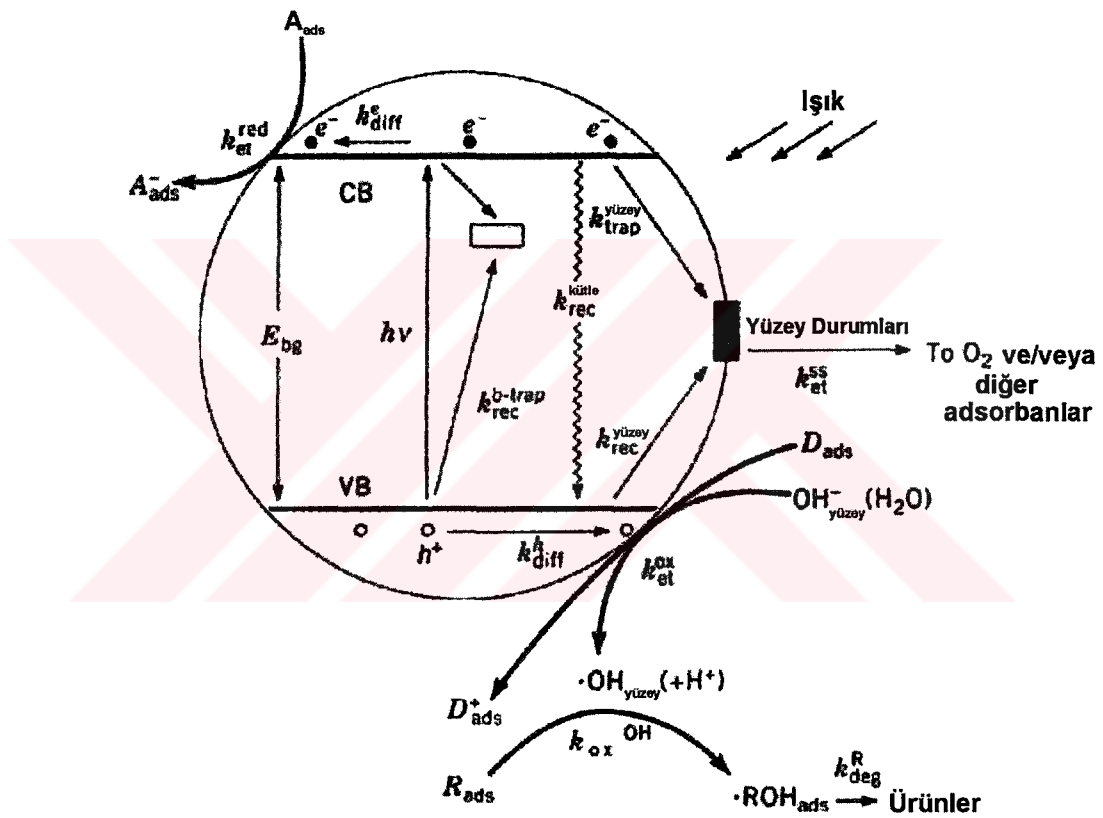
Şekil 3.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler

Heterojen fotokataliz örneğın titanyum dioksit TiO_2 , çinko oksit ZnO veya kadmiyum sülfıt CdS gibi yarı iletken (SC) fotokatalizörün ışımasına dayalı bir teknolojidir. Yarı iletken materyaller metaller ve yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenlik özelliklerine ve dolu değerk bandı ve iletım bandı arasında dar enerji deliklerine (band deliğı) sahiptir [37].

Bir takım elektronik ve fotokimyasal prosesler yarı iletkenin bant delik uyarılmasını takip ederek oluşur. Şekil 3.2 fotokimyasal ve fotofiziksel olayların sırasını ve çözeltiyle temasta SC partikülünün yüzeyinde oluşabilen olası redoks reaksiyonlarını göstermektedir. Yarı iletkenin band deliğine (E_{bg}) eşit veya daha büyük ışık enerjisinin absorpsiyonu değerk bandından (VB) iletım bandına (CB) elektronların yer değıştirmesi ve değerk bandında deliklerin oluşumu (h^+) ile sonuçlanır. Elektronların ve deliklerin son dengesiz dağılımının redüksiyonda veya adsorplanmış türlerin oksidasyon proseslerinde, yüzey gruplarında ve SC bileşenlerde artış verdiği yüzeyde hızlı difüzyon ile rekabet halinde bu şarj iletkenleri radyasyon veya

radasyonsuz tekrar birleşirler. Bu proseslerin verimi büyük ölçüde beş faktörle saptanır [37]:

1. Minimum entropi üretim ile solar ışığın etkili absorpsiyonu
2. Işık absorpsiyonundan sonra hızlı şarj ayırma
3. Ters reaksiyonları önlemek için ürünlerin ayrılması
4. Enerjiyi depolayan redoks reaksiyonlarında uyarılmış durumların redoks potansiyellerinin ayarlanması ve
5. Uzun vadeli stabilite veya sürekli üretim (reprodüksiyon)



Şekil 3.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler. İndis et=elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin k^{OH} . İndisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir.



E_{bg} =band delik enerjisi; CB ve VB sırasıyla yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir.

Işıl üretilmiş elektronlar ve delikler ile gerçekleştirilen fotoreaksiyonların tipinin termodinamik sınırlamalarını göstermek için organik grupların oksidasyonu için gösterilen redoks potansiyel alanlarıdır. Bu şekilde, A'nın redoks seviyesi yarı iletkenin CB seviyesi altında kalırsa verilen türlerin (A) redüksiyonu (şekil 3.2) meydana gelir. Benzer şekilde, D'nin oksidasyonu gerçekleştirilirse onun redoks seviyesi yarı iletken değerlik bandı üzerinde durmalıdır. A'nın redoks seviyesi (veya D) yarı iletkenin değerlik ve iletim bandı arasında yerleştirildiğinde hem redüksiyon hem de oksidasyon prosesleri meydana gelebilir. Bu, tipik olarak fotokatalizleşmiş mineralizasyon sonunda nicel olarak CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenerek daha yüksek oksijen-karbon oranlarından oluşan bir seri ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Heterojen fotokataliz çalışmalarında çoğu kez kullanılan model bileşik fenol durumunda mineralizasyon genelde katekol ve hidrokinon içeren ayrı hidrosilleşmiş ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Fosfor, sülfür ve nitrojen atomları içeren organik bileşikler nicel olarak sırasıyla PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- 'e, ek olarak CO_2 'e oksitlenir; halokarbonlar X^- iyonları verir. Bazı durumlarda N atomları redüksiyon şeklinde NH_3 'e dönüştürülür [37].

3.2.2. Heterojen Fotokataliz Mekanizması

Organik maddelerin mineralizasyonunda ve CN^- gibi inorganik materyallerinin oksidasyonunda iki yol tespit edildi. Biri, $^{\bullet}OH$ radikallerini üreten reaksiyon ki, ışıl 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 $^{\bullet}OH$ radikallerinin birincil oksidasyon olayının fotokatalizörün yüzeyinde olup olmadığı veya $^{\bullet}OH$ 'ın desorbe olup olmadığı ve çözelti içindeki oksitlenebilir substratlar ile tepkiyip tepkimeydiği [37]. 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, katyonlar, 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 $\text{Ti}^{4+}-\text{OH}^-$ grubu. Yüzeyde hidrasyondan kimyasal sorplanmış ve fiziksel sorplanmış suyu kapsar. Yüzey OH^- gruplarının sayısı yüzey miktarının %50'sinden daha az gösterilen ca $5/\text{nm}^2$ 'dir; teorik olarak sayı ca $5-10/\text{nm}^2$ 'dir. Doğru sayı kristal düzlemin tipine bağlıdır. Dış (ortam) sıcaklıkta TiO_2 için fikir birliği $7-10 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ (veya $7-10 \cdot 10^{14} \text{ OH}^-/\text{cm}^2$) olarak görünür. Kimyasal sorplanmış su molekülleri tabi TiO_2 için yaklaşık $2-3/\text{nm}^2$ 'deki miktarları yüzey Ti^{4+} iyonlarını direkt olarak kuşatır [37].

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 [37].

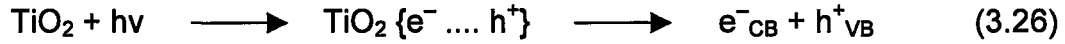
3.2.2.2. Aydınlatma Altında Gerçekleşen Mekanizma

Aydınlatma altında meydana gelen mekanizma ise şöyle açıklanmaktadır:

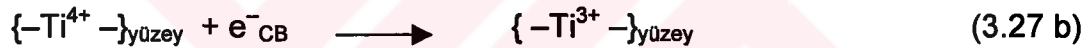
Aydınlatma altında yüzey karakteristikleri adsorpsiyon yerlerinin teşekkülünü değiştirerek anormal değişikliklere uğrayabilir. Bu şekilde karanlık adsorpsiyon – desorpsiyon olayları değiştirilir ve fotoadsorpsiyon – fotodesorpsiyon dengesinden çıkan ek olaylar meydana gelir [37].

TiO_2 patikülleri ile yakın – UV ışık (dalga boyu $<400 \text{ nm}$) 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 (denklem 3.26) elektron–delik çiftlerinin üretilmesidir [37].



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 $\{Ti^{4+} - O^{2-} - Ti^{4+}\}$ ile ve elektronlar için yüzey tuzakları $\{-Ti^{4+}-\}$ (denk. 3.27) ve sırasıyla yüzey adsorplanmış elektron vericileri (D_{ads}) ve alıcıları (A_{ads}) ile ara yüzey elektron transferi üzerinden sonunda ekstrensek (dışinsel) tuzaklarla tutulduğu yerde birkaç piko saniye içinde her iki şarj iletkenleri yüzeyde hızla yer değiştirirler (denk. 3.28) [37].



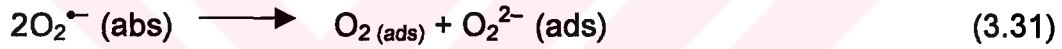
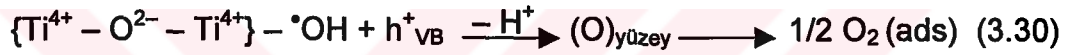
Denklem 3.27'nin tersi hızlı e^-/h^+ tekrar birleşmesi TiO_2 fotokatalizörünün ışık uyarılmasından önce ilk adsorbe edilmiş D ve A'yı gerektirir. Hidratlı ve hidroksilleşmiş TiO_2 kristal yüzeyi durumunda ara yüzey elektron transferi ile delik tutulması yüzey – bağlı $^*OH$ radikallerini vermek için denklem 3.29 yolu ile oluşur. İlk adsorplanmış D ve A için etkili şarj iletkenleri tutması için gereklilik fotokatalizdeki adsorpsiyon – desorpsiyon dengesinin önemine dikkat çeker [37].



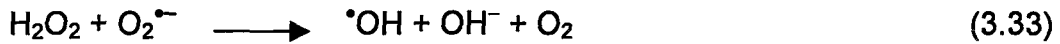
Kullanılan yarı iletken için bu denge ve adsorpsiyonun boyutu ortamın pH'sına ve sıfır şarj noktasına (pzc) bağlıdır. Kristal TiO_2 için pzc ca 6.0 –

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) artırması gerekir; alkali ortamda yüzey yükü negatiftir ve katyonik türlerin adsorpsiyonunu tercih etmelidir [37].

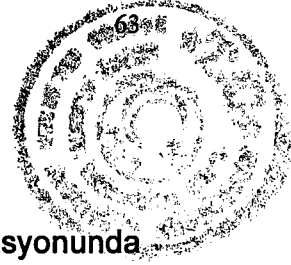
Tutulmuş e^- ve h^+ partikül yüzeyinde hızla tekrar birleşir. h^+ 'nin ömrü ≤ 30 ns'dir. Tekrar birleşmeyi önlemek için e^- 'ler peroksit dianyona O_2^{2-} (ads) daha çok indirgenebilen süperoksit radikal anyonları $O_2^{\bullet-}$ (ads) verecek ilk ve fotoadsorplanmış moleküler oksijen ile kovalanır. Yüzey perokso türleri ya hidroksil radikal (delik) eşlenmesi ile ya da aynı OH grubu ile sekans (sıra) iki – delik yakalama ile veya $O_2^{\bullet-}$ 'nin değişmezliği ile oluşabilir (denk. 3.31) [37].



Asidik ortamda, örneğin pH=3, $O_2^{\bullet-}$ $HO_2^{\bullet}$ 'yi vermek için protonlaşır (pK_a 4.88), TiO_2 partikül yüzeyi üzerinde oluşan ve solvent (su) ilgili olan diğer reaksiyonlar 3.32 – 3.36 denklemlerinde özetlenmektedir [37]:

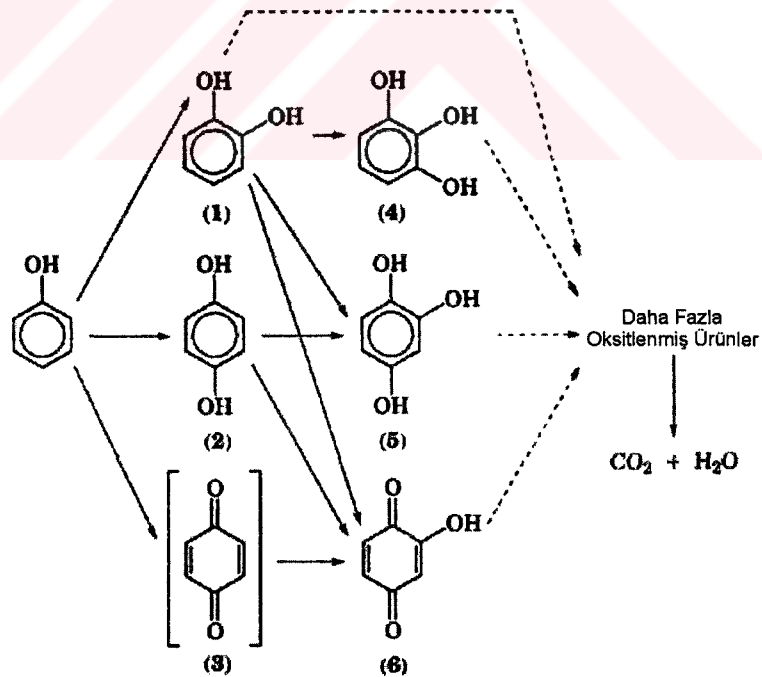


Elektronik özelliklerde ve TiO_2 partikül yüzeyinin çoğu teşekkülündeki değişimlerin boyutu substratların fotooksidasyon yolu boyunca meydana gelen olayları belirler [37].



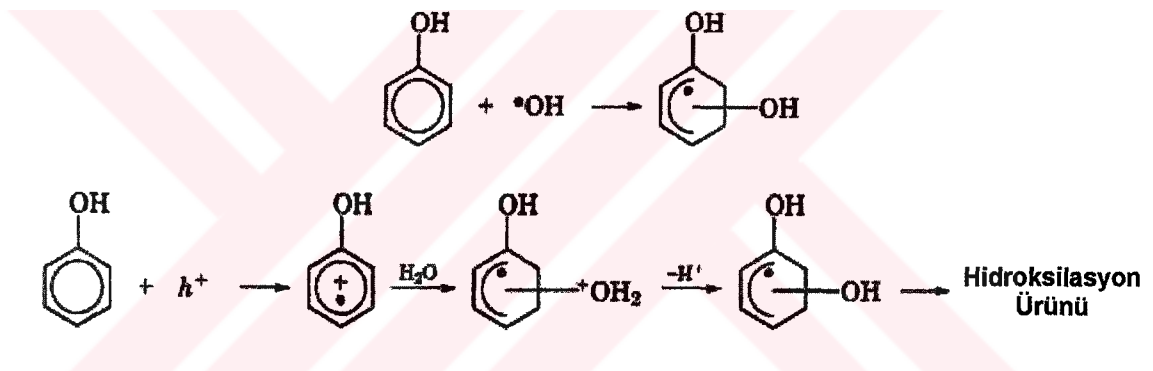
3.2.3. Oksidasyon Türleri

Kimyasal kanıt, açıklanan çoğu organiklerin fotomineralizasyonunda başlıca oksidasyon türleri olarak $\cdot\text{OH}$ radikallerini tercih eder. Bu kanıt, Fenton reaktifi kullanarak oksidasyon ile elde edilen ürünlere yakın benzerlik taşıyan oksidasyon proseslerinin hareketi boyunca oluşan hidroksilleşmiş ara ürünleri incelemelerden kaynaklanır. Gözlenen radikal türlerin teşekkülü TiO_2 numunesinin kaynak ve ön arıtımına, onun redüksiyon şartlarına ve boyutuna, yüzey hidroksilasyonun boyutuna ve moleküler oksijen gibi tesadüfi elektron alıcıların varlığına bağlıdır. Delik, uç OH^- grubu üzerinde tutulur. Oksidasyon türlerinde; sulu dispersiyonlarda ışık-aktifleştirilmiş TiO_2 ile fenolün oksidasyonunda şekil 3.3'de gösterilen ürünler belirlendi. %16 değişim için birincil bileşenler hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) idi. Örneğin 3-fluorokatekol, fluorohidrokinon, 4-fluorokatekol ve 1,2,4-trihidroksibenzen gibi benzer hidroksilleşmiş türler 3-fluorofenolün heterojen fotokatalizleşmiş oksidasyonunda belirlendi [37].



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

Uygun deneylerde $\cdot\text{OH}$ radikal boşaltıcıları gibi inhibitörlerin varlığı ve ara ürünlerin belirlenmesi ve onların oranları ışık – aktive edilmiş TiO_2 (ve ZnO) üzerinde organiklerin fotooksidasyonunun hem $\cdot\text{OH}$ radikalleri hem de ışılları, h^+ , içerdiği sonucunu çıkarmasına yol açtı. Sulu ZnO dispersiyonları üzerinde diklorobenzenin fotooksidasyonundan $\cdot\text{OH}$ boşaltıcı etanol ile kantitatif inhibisyon çeşitli hidroksilleşmiş ara ürünleri üretti. Bu, $\cdot\text{OH}$ türlerinin tek oksidant olduğunun kanıtıdır. Ürünler aynı olduğu için ürün tanımlama delik oksidasyonuna karşı $\cdot\text{OH}'\text{y}\text{i}$ ayırt etmez. Örneğin fenolün fotooksidasyonunda (qv) belirlenmiş ürünler (şekil 3.4) ya fenol halkasının $\cdot\text{OH}$ radikal hücumu ya da solvent su içinde sonradan hidrasyona uğrayan katyon radikalini verecek direkt delik oksidasyonu ile meydana gelebilir [37]. Aşağıda fenolün hidroksilasyon ürününün oluşum reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Fenolün Hidroksilasyon Ürünün Oluşum Reaksiyonları

Eğer ya H_2O ya da ve/veya moleküler O_2 bulunmazsa ışık– aktive edilmiş sulu TiO_2 süspansiyonları (TiO^*_2) üzerinde oksidasyon yolu ile organiklerin tam yıkımı meydana gelmez. Asetonitril ve diklorometan gibi redoks–inert solventlerde fotooksidasyonlar gerçekleştirildiğinde kısmi oksidasyonlar ve mineralleşme kuraldır. Suyun yokluğunda organik substratların mineralizasyonu meydana gelmez, sadece çoğu kez foto oksijenleme içeren kısmen oksitlenmiş ürünler ayrıldı. Bu durumlarda birincil oksidasyon türleri ışılları, h^+ , olabilir, fakat $\cdot\text{OH}$ türlerinin karışmasını katien engellemez [37].

ZnO yarı iletken fotokatalizörü ile boyar maddelerin

fotooksidasyonundan meydana gelen reaksiyonlar aşağıda reaksiyon sırasında ve açıklamalarıyla verilmektedir.

Yarı iletken yüzeylerin ışıltı uyarılması elektron–delik çiftlerinin oluşumunu kapsar [53].



Bazı elektron–delik çiftleri tekrar birleştğinde, kalan delikler $\cdot\text{OH}$ radikallerinin üretilmesiyle ya da suyun ayrışması ile



ya da adsorbe edilmiş OH^- ’li delik reaksiyonları ile

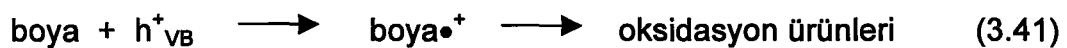


oksidasyon reaksiyonlarına yardım eder [53].

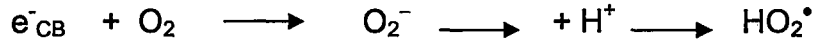
Organik kimyasalların kısmi veya tam mineralizasyonu için yalnız hidroksil radikal türleri son derece kuvvetli oksidantlardır [53].



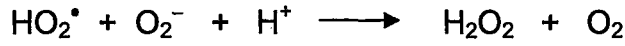
Deliğin yüksek oksidasyon potansiyeli (h^+_{VB}) adsorplanmış boyanın direkt oksidasyonuna da yol açabilir [53].



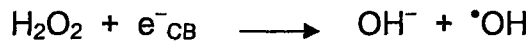
Bu arada, katalizör yüzeyi üzerinde oksijen bir elektron alıcı olarak süper okside indirgenir ve bu, sonunda kuvvetli bir oksidant rolü gösteren $\text{HOO}^{\bullet}$ radikallerinin üretimine yol açar [53].



(3.42)



(3.43)



(3.44)

[53].

3.2.4. Yüzey ve Çözelti Reaksiyonları

Organik substratların fotokatalizleşmiş mineralizasyonunda başka bir tartışma konusu başlangıç oksidasyonunun 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 [37].

$$r_{\text{başlangıç}} = \frac{k KC}{1 + KC} \quad (3.37)$$

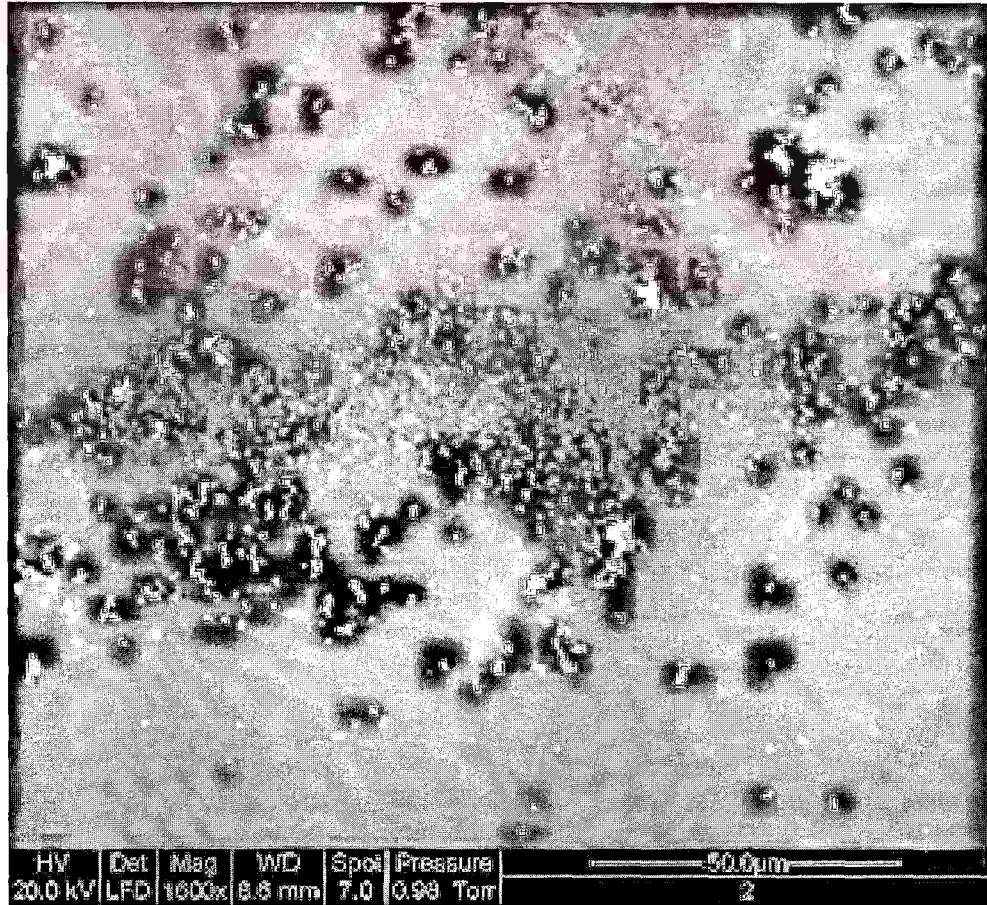
Burada, k gözlenen oran sabiti, K adsorpsiyon katsayısı ve C substratın başlangıç konsantrasyonudur; veya onun daha kompleks şekli çoklu bileşen sistem için (denklem 3.38) Langmuir adsorpsiyon izotermine göre ayarlanır [37].

$$r_{\text{başlangıç}} = \frac{-dC}{dt} = \frac{kKC}{\{1 + \sum_{(\text{tüm reaksiyonlar})} K_i C_i(t) + \sum_{(\text{tüm ara ürünler})} K_j C_j(t) + K_s C_s\}} \quad (3.38)$$

Fotokatalizörün yüzeyi üzerinde oksidasyonun meydana geldiği sonuç çıkarımları yapıldı. Böyle sonuçlar çıkmayabilir. İki reaktif arasında çift molekülü 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 [37].

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 dioksitle elde edilmektedir. Ayrıca kristal şekli kullanılabilir, herbiri doğal (tabii titan dioksit ve brokite) veya yapay (TiO_2 – B, TiO_2 – H) değişik şekilleri arasında en aktif değişik şeklidir. Kristal şekli termodinamik olarak tabii titan dioksitten daha az stabildir, fakat onun oluşumu daha düşük sıcaklıkta ($<600^\circ\text{C}$) kinetik olarak tercih edilir. Bu daha düşük sıcaklık, yüksek yüzey alanını ve adsorpsiyon ve kataliz için aktif yerlerin daha yüksek bir yüzey yoğunluğunu açıklayabilir [42]. Şekil 3.5'de yarı iletken fotokatalizör ZnO 'nun 1600x'de resmi ve gösterilmektedir.



Şekil 3.5. 1600x'de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi [38]

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 [54]

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 Kütlesi

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 [42].

3.4.2. Dalga Boyu

Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak reaksiyon oranının değişimleri band boşluğu enerjisinde aynı eşikle katalizin absorpsiyon spektrumunu takip eder. $E_G = 3.02 \text{ eV}$ 'a sahip TiO_2 için $\lambda \leq 400 \text{ nm}$, 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 [42].

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 ($C < 10^{-3} \text{ M}$), $KC \ll 1$ olur ve reaksiyon zahiri birinci derecedendir, oysa $> 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ konsantrasyonlar için ($KC \gg 1$), reaksiyon oranı maksimumdur ve sıfırıncı derecedendir [42].

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 ısisına yönelir. Bu, çift fonksiyonel Pt/TiO₂ 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 [42].



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 [42].

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 [42].

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 ,...) ve (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 ve (iii) prosesin enerjik (faal) verimini ve aynı maliyeti hesaplamak için birine imkan verir [42].



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 [42].

3.5. AOP Reaktörleri

O_3/UV ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sistemlerine dayalı oksidasyon arıtmalarının benimsenmesi, yerinde UV kaynağı kullanımını ve uygun fotokimyasal reaktörlerin kullanımını gerektirmektedir [34].

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 durumlarda substrat tüketimi için optimum kalış süresi basitleştirilmiş birinci derece kinetikler vasıta ile saptanmaktadır, oysa tam ölçekli reaktörler için sırasıyla H_2O_2 ve O_3 için oksidant dozaj değerleri aralığı $2.0 \times 10^3 : 1.5 \times 10^4$ mg/L ve $60 : 2.4 \times 10^4$ 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 [34].

Düşünülen reaksiyona bağlı olarak değişik fotoreaktörler seçilebilir [42]:

- 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 [42].

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 [42].

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 maliyette kullanılabildiğini sonuçlandırdı [42].

3.6. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar

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

Çoğu kez yarı iletken fotokataliz organik kirleticilerin kısmi veya tam mineralizasyonuna yol açar. UV/VIS ışınım üzerinde yarı iletkenler hava/O₂ ve su varlığında redoks reaksiyonları kataliz eder. Burada iki model boya Metilen Blue ve Eosin Y'nin fotodegradasyonu için etkili bir katalizör olarak yarı iletken ZnO'nun potansiyeli incelendi. Fotodegradasyon boyutu hakkında kataliz yükü, başlangıç boya konsantrasyonu, hava akış hızı, UV–radyasyon yoğunluğu ve pH gibi proses parametrelerinin etkileri araştırıldı. Renk gideriminin yanı sıra COD'nin önemli azaltımı başarıldı. Degradasyon için Langmuir–Hinshelwood modele dayalı oran denklemi önerildi [38].

Bu çalışma sonucunda; ZnO ile Metilen Blue ve Eosin Y'nin PCD'si sulu çözeltiden bu boyaların gideriminde etkili oldu. 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 verimi sınırlı değere, başlangıç konsantrasyonunda düşüşe, hava akış hızında artışa, pH'a ve UV ışık yoğunluğuna yol açan katalizördeki artışla artacağı bulundu. İki

boyadan Metilen Blue 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 [38].

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 fluorasın 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 [55].

Yapılan bir çalışmada; oksijenlendirilmiş – UV – ZnO sisteminde hemen hemen Remazol Brilliant Blue R, Remazol Black B, Reactive Blue 221 ve Reactive Blue 222'nin toplam renk giderimi yaklaşık 60 dk'lık reaksiyon zamanında gözlemlendi. 120 dk'ya kadar fotokimyasal artım sürerken tüm boyalar için %80'den daha yüksek mineralleşme gözlemlendi. Aynı periyot süresince kalıntı keskin toksisite sadece Remazol Black B 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 [39].

Son zamanlarda TiO_2 kullanarak boyaların fotokimyasal degradasyonunun birkaç çalışması bildirildi [56, 57, 58, 59, 60, 61]. 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 [39].

Çoğu fotokatalitik çalışma fotokatalizör olarak kristal TiO_2 kullanırken pek çok çalışma diğer metal oksitlerin potansiyelliğini değerlendirmek için yapıldı. Diğerleri arasında, çinko oksit sulu sistemlerde organik çözeltilerin degradasyonu için umut verici olarak görünmektedir. Bazı durumlarda ZnO TiO_2 'den daha etkiliydi [40, 62].

Değişen konsantrasyonlarda sodyum klorit ve ürenin varlığında UV/VIS spektrofotometre ile iki reaktif boyanın absorpsiyon spektrası çalışıldı. Nötr pH'ta boya banyosuna eklenen ortak tuzun etkisinin boya türlerinin artan yığını üretmek olduğunu göstermek için kanıt yapıldı. Karşıt olarak boya özüne üre eklenmesi artan boya yığını ve tek moleküllü türlerin artan miktarının üretimi ile sonuçlanır [63].

Sonuçta; çözelti içinde suda çözülebilir 2 reaktif kırmızı boya üzerinde tuz ve ürenin etkilerini saptama için bir metod olarak UV/VIS spektroskopi kullanıldı. Tuz boya banyosu içinde mevcut türlerinin yığılma derecesini arttırma etkisine sahiptir. Bu hem monomerik hem de daha küçük boyutta boyaların çözülebilir yığın türlerinin maksimumunda azalmayı göstermektedir. Çözelti içinde tek moleküllü türlerin konsantrasyonunu arttırması yüzünden tuza göre üre ters etkiye sahiptir. Bu çözülebilir yığın türlerine göre nispeten monomerik türlerin maksimumundaki artışla kanıtlanmaktadır. Bu teknik reaktif boyaların tuz/üreye hassasiyetini değerlendirmede kullanılabilir ve bu nedenle selülozda etkili uygulamaları için şartları tanımlamaya yardım edebilir [63].

Ticari ZnO tozunun fotokatalitik aktivitesi araştırıldı ve Degussa P-25 TiO_2 ile karşılaştırıldı. Hem ZnO hem de TiO_2 katalizörlerinin performansını değerlendirmek için bir model kirletici olarak Asit Brown 14 ile labaratuvar deneyleri yapıldı. Fotokatalitik deneyler için enerji kaynağı olarak solar ışık kullanıldı. Yüzey alanı, partikül boyutu ve kristallik için bu katalizörler incelendi. Başlangıç boya konsantrasyonun etkisi, kataliz yüklü, aydınlatma zamanı, pH, ZnO ve TiO_2 üzerine Asit Brown'un adsorpsiyonu, ışık yoğunluğu ve farklı ticari katalizörlerle fotokatalitik aktivitesi incelendi. HPLC kullanılarak ve renk giderimi için UV/VIS spektrofotomertrede absorbans

ölçerek model bileşiğin substrat konsantrasyonundaki değişimi kontrol ederek Asit Brown 14'ün fotokatalitik degradasyonunun ilerlemesi gözlemlendi. Herbir deney için fotodegradasyon oranı saptandı ve solar spektrumun büyük fraksiyonunu ve TiO_2 'den daha fazla ışık kuantumun absorpsiyonunu absorpladığı ileri sürülen ZnO için en yüksek değer gözlemlendi. Toplam organik karbon (TOC) analizi, COD ölçümü ve NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- ve SO_4^{2-} gibi organik iyonların oluşumunun tahmini ile tam mineralleşme doğrulandı [5].

Bu çalışma sonucunda; kompleks diazo boya Asit Brown 14'ün uyarılmış solar ışık degradasyonu hem ZnO hem de TiO_2 katalizörleri ile tamamen parçalandı. Tam mineralleşme karbondioksit, su, nitrat, amanyok, sülfat ve klor teşekkülü ile elde edildi. Sırasıyla, ZnO ve TiO_2 ile 120 ve 300 dk içinde Asit Brown 14 tamamen renksiz ara ürünlere dönüştürüldü. Fakat tam degradasyon ZnO ile 360 dk içinde ve TiO_2 kullanarak 420 dk'da gözlemlendi. Farklı yarı iletken metaryellerin fotokatalitik aktivitesinin karşılaştırması gösterdi ki, enerji kaynağı olarak güneş ışığı kullanarak Asit Brown 14'ün degradasyonunda en aktif fotokatalizör için ana sebep solar spektrumun büyük fraksiyonunu absorbe etmesidir. ZnO ve TiO_2 'nin deneysel sonuçları Asit Brown 14'ün degradasyonunu fotokatalitik oksidasyon oranlarının pH'a bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca Asit Brown 14'ün degradasyon oranı liner olarak farklı ışık yoğunluğu ile birlikte farklı zamanın periyotlarında solar ışığın aydınlatmasına bağlıdır [5].

Yapılan başka bir çalışmada ise; reaktif azo boyası ve tipik boya banyosu kullanarak UV ışığının varlığında ve yokluğunda Fenton ve Fenton gibi indikatörlerle ($\text{FeII}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{FeIII}/\text{H}_2\text{O}_2$), tekstil endüstrisi boya banyosu atıklarının ileri arıtımla arıtılabilirliği araştırıldı. Deneysel koşullar altında $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeII}$ molar oranı 20:1'ken ve sistemin pH'ı 3'e ayarlandığında, 20 dakikalık UV ışıması ile tam renk giderimi ve %79'luk organik karbon ayrışması sağlanabilir. Arıtılmış çözeltideki artmış bulunan çözünmüş katı, boya/yıkama prosesindeki atıkların tekrar kullanılması için uygun membran sisteminin gerekliliğini oluşturur [1].



Başka bir çalışmada; sulu ZnO süspansiyonlarında azo reaktif boyanın fotokatalitik renk gideriminin kinetikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, ZnO süspansiyonunda ticari azo reaktif tekstil boyası remazol Red RR'nin fotokatalitik renk giderimi suni ışık (UV-C) kullanımı ile kesikli kuartz reaktörde incelendi. Reaksiyon kinetikleri psödo (sahte) – birinci – derece oran kanunu ile modellendi. Sahte – birinci – derece oran sabiti ile ilgili regresyon analizi $k\alpha[\text{ZnO}]^{0.6}$ olarak ampirik şekilde kataliz yükü ile ilgiliydi. Renk giderim oranı pH 10'da maksimum değere erişerek artan pH ile artmaktadır. Oran sabiti ters şekilde ampirik olarak $k\alpha[\text{C}_0]^{-1.5}$ bağıntısına göre başlangıç boya konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuçta, oran sabiti $k\alpha[\text{I}]^{0.5}$ olarak ışık yoğunluğunun kare köküne orantılı bulunur. Bu nedenle bu ampirik modeller $k\alpha[\text{ZnO}]^{0.6} [\text{C}_0]^{-1.5} [\text{I}]^{0.5}$ olarak birleştirilmektedir [53].

Sulu ZnO süspansiyonları içinde Remazol Red RR'nin fotokatalitik renk giderimi çalışmasında ise; çeşitli yarı iletken toz süspansiyonlar varlığında yapay ışık kaynağı (UV-C) kullanımı ile kesikli kuartz reaktörde ticari bir azo reaktif tekstil boyası Remazol Red RR'nin sulu çözeltisinin fotokatalitik renk giderimi araştırıldı. ZnO ve TiO_2 'nin çok aktif fotokatalizörler olduğu bulundu; fakat ZnO az bir şekilde daha yüksek verim gösterdi. Prosesin renk giderim performansı üzerine çeşitli proses değişkenlerinin etkileri araştırıldı. Sonuçlar göstermektedir ki, renk giderim verimi ZnO için pH 10'da maksimum değere erişerek pH'daki artışla artmaktadır. ZnO için sıfır-nokta şarjı güçlü oksidant $\text{OH}^\bullet$ radikallerini tercih ederek adsorplanmış OH^- iyonları ile negatif olarak yüklenen ZnO yüzeyinin yukarısında 9,0'dır. Ters şekilde verim boya konsantrasyonu ile ilgilidir; artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyinin aktif yerleri üzerinde boya adsorpsiyonunu artırır ve sonuç olarak azalan $\text{OH}^\bullet$ teşekkülü oranı ile bu sonuçlar aynı yer üzerinde OH^- adsorpsiyonunu engeller [64].



4. ELEKTROKİMYASAL PROSESLER

Su ve enerji Smalley tarafından 21. yüzyıl için iki üst zor görev olarak tanımlandı. Su kalitesi ve kullanılabilir miktarı nokta kaynaktan ve sırasıyla endüstri ve tarım gibi nokta olmayan kaynaklardan artan kirlilik ve sürekli artan nüfus ile sorgulanmaktadır. Genellikle üçüncü dünya ülkeleri su problemini yeterli olarak söyleyecek ne alt yapıya ne de sermayeye sahiptirler. Atıksu arıtma projesi iyi kurulmuş mühendislik bilimi olmasına rağmen proses yapısı için ihtiyaç, dağılmış arıtma ve basitleştirilmiş proses özellikle gelişmekte olan ülkelerde yeni öneriler ve yeni fırsatlar açtı. Hem insan tüketimi hem de endüstriyel çıkış atıksularından herhangi bir su sistemine deşarjdan önce atıksuyu temizlemek için tasfiye suyunun yeni, ucuz ve etkili metodlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Elektroflasyon (EF), elektrodurultma, elektrokoagülasyon (EC), elektrokinetik iyileştirme (kirlenmiş toprak için) gibi elektrokimyasal teknikler kolaylıkla yayılırken gerekli minimum miktara ve kimyasalların sayısına olanak sağlar. Sonuç olarak çok basit değiştirme ekonomik olarak uygulanamaz kapital maliyeti önleyecektir [7].

Rajeshwar et al.,'a göre elektrokimyasal tekniklerin kullanımında faydalar vardır; çevresel uyum, çok yönlülük, enerji verimi, güvenlik, seçicilik, otomasyona uyum ve maliyet etkinliği [65]. Ayrıca bunlara aşağıdaki avantajlar eklenebilir: Elektrokimyasal esaslı sistemler kontrollü ve hızlı reaksiyonlara olanak tanır, daha küçük sistemler varlığını bağımsız olarak sürdürebilirler ve kullanılan kimyasallar ve mikroorganizmalar yerine sistemler sadece su arıtımını kolaylaştıracak elektronları kullanırlar. Ağır metaller, gıda maddeleri sanayii, petrol atıkları, tekstil boyaları, florin, polimerik atıklar, toprak dolgu, sızdırma, askıda partüküller, kimyasal ve mekanik parlatma atıkları, ultra ince partiküllü sulu süspansiyonlar, nitrat, fenolik atık, arsenik ve lignin ve EDTA içeren ateşe dayanıklı organik kirleticileri içeren atıksu arıtımı için bilinen elektrokimyasal tekniklerden elektrokoagülasyon kullanımına çok daha ilgi vardır. EC'li başka bir yaklaşım içme suyu arıtımı içindir [7].

Elektrokoagülasyon bu günlerde hem artan popüleriteyi hem de önemli teknik ilerlemeleri etkileyen elektrokimyasal atıksu arıtma teknolojisidir. Özellikle bunlar nispeten basit ve ucuz teknik performanslarını en iyi kullanacak dizayn parametrelerini sağlayabilen prosesin temel mekanizmalarını daha iyi anlamak için nispeten küçük çaba vardır [7].

4.1. Elektrokoagülasyon Teorisi

Elektrokoagülasyon çoğu kimyasal ve atıksu akıntısına iyonları besleyecek eriyen metal elektrotları kullanan fiziksel olayları içeren karmaşık bir prosestir. EC proses ile pıhtılaşma iyonları, “doğru yerde” üretilir ve başarılı safhaları içermektedir [7]. Bunlar şöyle sıralanmaktadır:

- (i) Gerçek elektrotun elektrolitik oksidasyonu ile koagülantların oluşumu
- (ii) Kirleticilerin stabilizasyonunu giderme partikül (makro parçacık) süspansiyonu ve emülasyonların kırılması ve
- (iii) Oluşan floklarda stabilize edilmiş fazların yığını [7].

Kirleticilerin stabilizasyonunu giderme mekanizması, partikül süspansiyon ve emülasyonların kırılması genel basamaklarda tanımlandı ve aşağıdaki gibi özetlenebilir [7]:

- Gerçek anodun oksidasyonundan üretilen iyonların etkileşimleri ile yüklü türlerin etrafından difüzyona uğramış dağınık, çift tabakanın basıncı.
- Gerçek anodun elektrokimyasal çözeltisinden üretilen karşı iyonlar ile atıksu içinde mevcut iyonik türlerin şarj nötralizasyonu. Bu karşı iyonlar Van der Waals çekimin hakim olduğu boyuttan dolayı koagülasyona neden olarak elektrostatik partikül arası geri tepkileri azaltır. Sıfır net şarj proses ile sonuçlanır.
- Flok teşekkülü; koagülasyonun bir sonucu olarak oluşan flokül sulu ortamda hareketsiz kalan kolloidal partikülleri yakalayan ve köprü kuran bir çamur örtüyü meydana getirir.



Kirletici türlerin adsorbsiyonu için katı oksitler, hidroksitler ve oksihidroksitler aktif yüzeyler sağlarlar [7].

Çoğunlukla elektrokoagülasyonda kullanılan materyaller alüminyum ve demirdir. Elektrotlar Al veya Fe plakalardan veya Fe ve Al frezeler, kırıntılar vs. gibi hurdalardan yapılabilir. Atık materyaller kullanıldığında elektrot materyaller için kaidelerin sökülebilir malzemelerden yapılması zorunludur. Hurdalar arasında çamurun birikmemesinden emin olunmasına dikkat edilmesi gerekir. Ayrıca elektrot plakaların veya hurdaların yüzeyinin düzenli olarak suyla yıkayarak temizlenmesi gereklidir. Kirleticilerin verilen miktarını gidermek için gerekli metal iyonların belirli miktarı var olduğu için demir nispeten daha ucuz olduğundan çoğunlukla atıksu arıtımı için demir ve su arıtımı için alüminyum kullanılmaktadır. Alüminyum plakalar da Al^{3+} 'nın yüksek koagülasyon veriminden dolayı atıksu arıtımında ya tek başına ya da demirle birleşik olarak uygulamalar bulmaktadır. Su içinde önemli miktarda Ca^{2+} ve Mg^{2+} olduğunda katot materyalin paslanmaz çelik olması tavsiye edilir [66].

Endüstriyel çıkış atıksuların farklılığından materyallerin, suspanse partiküllerin, kil minerallerin, organik boyaların ve petrol ve greslerin gideriminde elektrokoagülasyon başarılı bir şekilde kullanıldı. Bu proseste potansiyel iki ayrı reaksiyona sebep olan genellikle ya demir ya da aliminyumdan imal edilmiş metal anotta uygulanır [7]:

- Fe/Al aynı metal iyonlarını üreterek neredeyse doğrudan doğruya polimerik demir veya alüminyum hidroksite hidrolize eden anottan çözünür. Bu polimerik hidroksitler üstün koagülasyon maddeleridir. Sarf edilebilen (gerçek) metal anotlar polimerik hidroksitleri sürekli üretecek anot civarında kullanılmaktadır. Metal katyonlar elektroforetik hareketten anota doğru taşınan negatif partiküllerle birleştiği zaman koagülasyon meydana gelir. Atıksu akıntısı içinde mevcut kirleticiler ya kimyasal reaksiyonlar ve çökeltme ile ya da elektrot aşınmasından üretilen kolloidal maddelere fiziksel ve kimyasal bağlanma ile arıtılırlar. Onlar sonra elektroflotasyon ile veya sedimentasyon ve filtrasyon ile

giderilmektedir. Böylece geleneksel koagülasyon proseslerindeki gibi elde edilen koagülasyon kimyasallarından daha fazla doğru yerde koagülasyon maddeleri üretilir.

- Ayrıca anotta oksijenli küçük kabarcıklar ve katotta hidrojen üreterek paralel bir reaksiyonda su elektroliz edilir. Bu kabarcıklar flokülleşmiş partikülleri çeker ve doğal yüzmeyen dolayı yüzeyde flokülleşmiş partikülleri yüzdürür.

Ek olarak aşağıdaki fizikokimyasal reaksiyonlar EC hücresinde de oluşabilir [7]:

- Atıksu içinde mevcut kirleticilerin katodik redüksiyonu
- Deşarj ve koloidal partiküllerin koagülasyonu
- Çökelti içindeki iyonların elektroforetik difüzyonu
- Elektrotlarda üretilen O₂ ve H₂ kabarcıkları ile pıhtılaşmış partiküllerin elektroflotasyonu
- Katotta metal iyonların redüksiyonu
- Diğer elektrokimyasal ve kimyasal prosesler

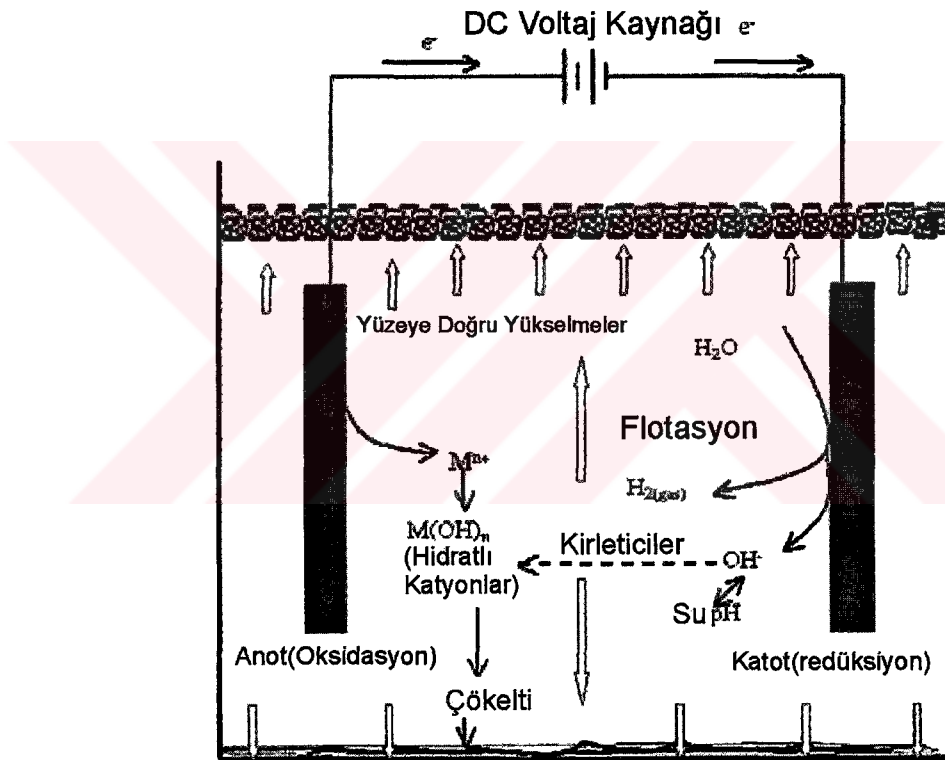
Çoğunlukla EC deneylerinde elektrot veya elektrot montajı dış bir kaynağa bağlanır. Çözünmüş veya birikmiş metalin miktarı elektrolitik çözeltiden geçen elektrik miktarına bağlıdır. Akım yoğunluğu (Acm^{-2}) ve çözünmüş substratların miktarı (M) (Mcm^{-2} 'den g) arasındaki basit bağlantı Faraday kanunu'ndan türetilir [7].

$$w = \frac{i t M}{n F} \quad (4.1)$$

Burada w çözünmüş elektrot materyalin miktarı (Mcm^{-2} 'den g), i akım yoğunluğu (Acm^{-2}), t s'de zaman, M ilgili elektrodun nispi molar kütlesi, n oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarında elektronların sayısı, F Faraday sabiti 96500 $Cmol^{-2}$ 'dir [7].

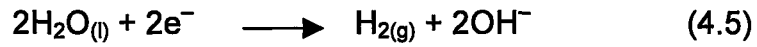
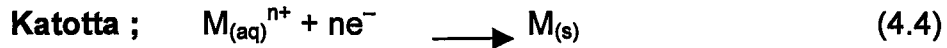
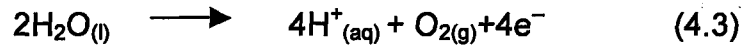
4.2.Elektrotlarda Meydana Gelen Reaksiyonlar

Elektrokoagülasyon sırasıyla alüminyum ve demir elektrotlardan ya alüminyum yada demir iyonlarının elektriksel olarak çözünmesi ile doğru yerde koagülantların üretilmesini kapsar. Metal iyonları üretimi anotta oluşur, hidrojen gazı katottan serbest bırakılır. Hidrojen gazı da sudan flokülleşmiş partikülleri yüzdürmeye yardım eder. Bazen bu proses elektroflokülasyon olarak adlandırılmaktadır. Elektrotlar mono-polar (tek kutuplu) veya bipolar (çift kutuplu) halde yerleştirilebilir [66].



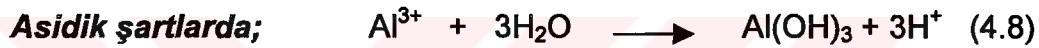
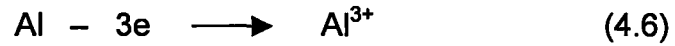
Şekil 4.1. İki Elektrotlu Elektrokoagülasyon Hücresinin Şematik Diyagramı

Basit bir elektrokoagülasyon reaktör bir anot ve bir katottan oluşur (şekil 4.1). Potansiyel dış bir güç kaynağında uygulandığı zaman katot redüksiyona veya elementel metallerin redüksiyon çökeltisine maruz bırakılırken anot metaryali oksidasyona uğrar. Anot olarak M metal ile elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir [7]:

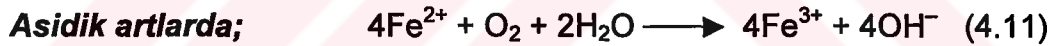
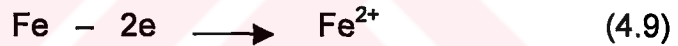


Al ve Fe elektrotlar kullanıldığında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar için anotta oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıda sunulmaktadır:

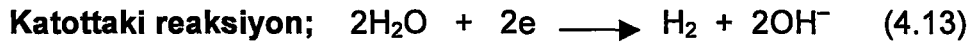
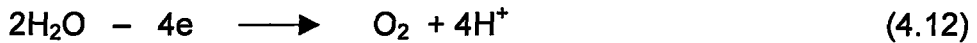
Alüminyum için [66];



Demir Anot için [66];



Ayrıca oksijenin oluşum reaksiyonu vardır.



olur [66].

Yeni oluşan Al^{3+} ve Fe^{2+} iyonları partiküllerin flokülasyonu için çok etkili koagülantlardır. Hidrolize olmuş alüminyum iyonları F^{-} gibi kirleticileri kimyasal olarak adsorbe edebilen $Al-O-Al-OH$ 'dan oluşan ağı oluşturabilir. Çoğunlukla alüminyum ve demir, atıksu arıtımı için kullanılmaktadır. Elektrokoagülasyonun avantajları yüksek partikül giderim verimi, yoğun arıtma kolaylığı, nispeten düşük maliyet ve tam otomasyon olanaklarını kapsar [66].

Eğer demir veya alüminyum elektrotlar kullanırsa, üretilen $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ veya $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ iyonları aynı hidroksitleri ve/veya polihidroksitleri üretecek daha fazla alan reaksiyonlara doğrudan doğruya uğrayacaktır. Örneğin hidroliz durumunda Al^{3+} iyonları $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$ üretebilir ve hidroliz ürünleri çoğu monomerik ve $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ gibi polimerik türleri geniş pH aralığı üzerinde oluşturulabilirler. Benzer şekilde demir elektrodun elektrokimyasal oksidasyonundan üretilen ferrik iyonları, monomerik iyonları, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve polimerik hidroksi kompleksleri oluşturabilirler. Bu hidroksitler/polihidroksitler/polihidroksimetallik bileşikler koagülasyona sebep olacak karşı iyonlar kadar iyi dispers partiküllere kuvvetli ilgiye sahiptir. Elektrotlarda yavaş yavaş gelişen gazları etkileyebilirler ve pıhtılaşmış materyallerin flotasyonuna neden olabilirler [7].

Aslında EC prosesi sırasıyla katot ve anotta hidrojen ve oksijen üretildiği için elektroflotasyonla ilişkisi olur. EC prosesinin başarısı ve hatta EF prosesi atıksu ile kabarcıkların doğru karışımı kadar iyi kabarcıkların büyüklüğü ile saptanır. Genellikle EF prosesinin verimi daha iyi ayrılma ile sonuçlanırken daha küçük kabarcıkların sulu akıntı içindeki partiküllerin bağlanması için daha fazla yüzey alanı sağlayacağına inanılır. EC prosesinde elektrik alan kısa bir süre için ortama uygulanır ve su – kirletici karışımı flotasyon tabakasına, bir mineral – zengin sedimente ve temiz suya ayrıldığı yerde arıtılmış dispersiyon birleşik daha temiz sisteme taşınır. Yerçekimi kuvvetinden dolayı yığılmış kütle sonunda aşağıya çöker. Temiz su geleneksel metodlarla ayrılabilir [7].

4.3. Elektrokoagülasyonu Etkileyen Faktörler

4.3.1. Akım Yoğunluğu ve Şarj Yükü

Elektrokoagülasyon sisteminde akım miktarı kendi elektrotlarından ayrılan Al^{3+} ve Fe^{2+} miktarını saptar. Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğer kütle 335.6 mg/(Ah)'tır. Demir için bu değer 1041 mg/(Ah)'tır. Büyük akım



küçük elektrokoagülasyon birimi demektir. Fakat, fazla büyük akım kullanıldığı zaman ısıtma suyundaki sarf edilen elektrik enerjisinin yüksek olma ihtimali vardır. Daha önemlisi, fazla akım yoğunluğu akım verimindeki önemli azalma ile sonuçlanabilir. Elektrotların yüzeyinin periyodik temizlenmesi için tedbirler almaksızın uzun zaman periyodu için elektrokoagülasyon sistemini çalıştırmak için düzende akım yoğunluğunun 20–25 A/m² olacağı ileri sürülür. Akım yoğunluğu seçimi hem pH, sıcaklık hem de yüksek verimi sağlayacak akış hızı gibi diğer işletim parametreleri ile yapılmalıdır. Akım verimi demir için yaklaşık %100 iken alüminyum için %120–140 olabilir. Klor iyonları mevcut olduğu zaman alüminyum için %100 üzerinde akım verimi özellikle çukur aşınma etkisine bağlanır. Akım verimi hem akım yoğunluğuna hem de anyonların türüne bağlıdır. Önemli bir şekilde %160'a kadar artırılmış akım verimi düşük frekans sesi demir elektrotlara uygulandığında elde edilir [66].

Artırılmış suyun kalitesi üretilen iyonların miktarına (mg) veya şarj yüklemesine, akım ürününe ve zamana (Ah) bağlıdır. Eğer herhangi bir bildirilen değerlerin kullanılabilirliği yoksa işletim akım yoğunluğu veya şarj yüklemesi deneysel olarak saptanabilir. Gerekli kritik şarj yüklemesi vardır. Şarj yüklemesi kritik değere ulaşır ulaşmaz daha fazla akım artışı için çıkış atıksuyu kalitesi önemli düzelme göstermez [66].

4.3.2. NaCl'nin Varlığı

Çoğunlukla maden tuzu arıtılabilen su veya atıksuyun iletkenliğini arttırmak için kullanılır. Taşınan elektrik yükte iyonik katkısının yanı sıra klorür iyonlarının HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi diğer iyonların ters etkisini önemli bir şekilde azaltabileceği bulundu. Karbonat veya sülfat iyonlarının varlığı elektrotların yüzeyi üzerinde izolasyon tabakasını oluşturan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının çökmesine yol açacaktır. Bu nedenle mevcut anyonlar içinde arasında su arıtımında elektrokoagülasyonun normal çalışmasını sağlayacak %20 Cl^- olması tavsiye edilir. NaCl ilavesi iletkenlikte artış yüzünden elektrik

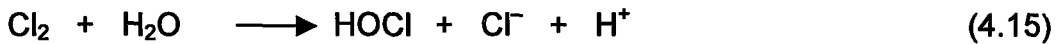


sarfiyatında azalmaya da yol açacaktır. Ayrıca elektrokimyasal olarak üretilen klorun su dezenfeksiyonunda etkili olduğu bulundu [66].

4.3.3. pH Etkisi

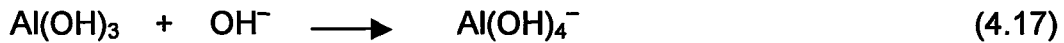
Elektrokoagülasyon üzerine su veya atıksu pH'nın etkileri hem akım verimi hem de metal hidroksitlerin çözünürlüğü ile yansır. Klor iyonları mevcut olduğunda klor tahliyesi de etkilenebilir. Çoğunlukla alüminyum akım verimleri ya asidik ya da alkali şartlarda nötral durumdan daha yüksek olduğu bulunur. Arıtma verimi en iyi kirletici gideriminin pH 7'ye yakın bulunması ile birlikte kirletici tipine bağlıdır. Fakat güç sarfiyatı iletkenliğin değişiminden dolayı nötr pH'ta daha yüksektir. İletkenlik yüksek olduğunda pH etkisi önemli değildir [66].

Elektrokoagülasyondan sonra çıkış suyu pH'ı asidik giriş atıksuyu için artacaktır, fakat alkali giriş atıksuyu için azalacaktır. Bu, bu prosesin avantajlarından biridir [66]. Asidik şartta pH artışı Vik et. al., tarafından katotta hidrojen teşekkülüne, reaksiyona bağlandı [67]. Aslında hidrojen teşekkülü yanı sıra anot yakınında $Al(OH)_3$ oluşumu pH'ın düşmesine yol açan H^+ 'yı serbest bırakılabilir. Ek olarak pH düşmesine yol açan oksijen teşekkülü reaksiyonu da vardır. Klor iyonları olduğunda aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar meydana gelir [66]:



Dolayısıyla hidrojen teşekkülünden sonra pH artışı yukarıdaki H^+ 'yı ayırma reaksiyonları ile daha fazla veya daha az dengelenir. Asidik giriş atıksuyunda pH'ta artış için pH artışı kabarcıklı hidrojenden ayrılan CO_2 'ten dolayı, Al^{3+} ile diğer anyonların çöktirlerinin oluşumu yüzünden ve H^+ ayırma reaksiyonları için sol tarafa doğru denge değişimi yüzünden olduğu düşünülür. Alkali

şartlarda pH düşüşüne gelince Al(OH)_4^- 'ün oluşumu diğer şartlar ile hidroksit çökeltilerinin teşekkülünün sonucu olabilir [66].



Alüminyum elektrot kullanarak kirleticilerin giderim verimlerinin en iyi nötr pH'a yakın olduğu bulundu. Tekstil baskı ve boyama atıksuyu arıtımında demir elektrot kullanıldığında alkali giriş atıksuyu hem daha iyi renk hem de COD giderimleri verdiği bulundu [66].

4.3.4. Sıcaklık

Su arıtımı için önceki USSR'den literatürler maksimum akım veriminin (CE) bulunduğu yerde alüminyum akım veriminin yaklaşık 60°C'ye kadar ilk olarak sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Sıcaklıkta daha fazla artış CE'de bir düşüşle sonuçlanır. Sıcaklıkla CE artışı elektrot yüzeyinde alüminyum oksit filminin yok edilmesinin artan etkinliğine bağlandı. Sıcaklık fazla yüksek olduğunda elektrot yüzeyi üzerinde daha muhtemel birikecek daha yoğun floklarla sonuçlanırken Al(OH)_3 jelinin büyük porlarının büzülmesi vardır. Akım verimine benzer elektrik sarfiyatı da petrol – içerikli atıksu arıtımı için 350°C'den az bir şekilde daha düşük sıcaklık değerinde maksimumu verir. Bu, akım verimi üzerine sıcaklığın ters etkileri ve atıksuyun iletkenliği ile açıklandı. Daha yüksek sıcaklık daha yüksek iletkenlik, dolayısıyla daha düşük enerji sarfiyatını verir [66].

4.3.5. Güç Kaynağı

Elektrokimyasal reaktörlerden akım gerektiğinde güç kaynağı denge potansiyel farkını, anot aşırı potansiyelini, katot aşırı potansiyelini ve çözeltinin ohm potansiyel düşüşünü kaldırmalıdır. Katot aşırı potansiyeli prensip olarak aktivasyon aşırı potansiyelinden ve konsantrasyon aşırı potansiyelinden oluşurken anot aşırı potansiyeli hem aktivasyon potansiyeli ve konsantrasyon potansiyelini hem de anot yüzeyinde pasif filmden

meydana gelen olası pasif aşırı potansiyelini kapsar. Pasif aşırı potansiyelinin son derece elektrot yüzey durumuna bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. Yeni pasifleşmemiş elektrotlar için pasif aşırı potansiyel ihmal edilebilir [66].

Çoğunlukla DC güç kaynağı kullanılmaktadır. Elektrot yüzey oksidasyonu veya pasivasyonunu mümkün olduğu kadar azaltmak için güç kaynağının yönü belirli bir zaman aralığında değiştirilir. Alüminyum elektrot kullanarak su arıtımı için 15 dk optimum olduğu bulundu. Ayrıca petrokimyasal endüstrilerden koloidal atıksu arıtımında üç faz AC güç kaynağı altı alüminyum elektrotlarla (üç çift) kullanıldı [66].

4.4. EC Reaktörleri

Kütle taşınımı EC reaktörden geçen akış içinde artan türbülans seviyesi ile artırılabilir. Türbülans EC reaktör içinde artan akış oranı ile artırılabilir. Türbülans seviyesindeki artış da elektrot plakaları yakınındaki pasivasyon tabakasını azaltır. Elektrokoagülasyon reaktörler birkaç konfigürasyonlarda kuruldu. Arıtma yeteneğinin derecesinin değişmesi arasında her bir sistem kendi avantaj ve dezavantajlarına sahiptir [7].

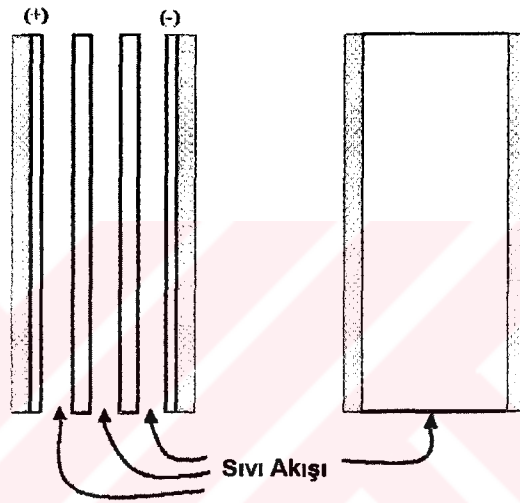
4.4.1. Uzun Düşey – Plaka Reaktör

Uzun düşey – plaka EC reaktör düşey boyutun yatay boyutu geçtiği düz çelik plakalardan yapılmış elektrotları kullanır (şekil 4.2). Plakalar tipik olarak en üst bölümde açık veya kapalı olabilen iletici durum olmadığında düzenlenir. Kapatılmış durum batırılmış bağlantıları gerektirirken açık durum çözelti seviyesi üzerinde elektriksel bağlantıya olanak tanır. Daldırılmış bağlantılar yalıtkan bir malzeme ile kaplanmadıkça tipik olarak plakalardan daha hızlı bir oranda aşınırlar. Bu problem montajı zorlaştırır [7].

Bu reaktörlerin tümü eşit olarak aralıklı ve paralel olması gerektiği için boruyu dolduracak değişik genişlikteki reaktörleri kullanır. Reaktör içindeki akışın uniform olmaması için iç teğete yakın daha dar plakalar daha fazla

akış kısıtlamasını sağlar. Çözelti ile hareket edecek gaz kabarcıklarına izin vermek için akış alttan üste olmalıdır. Bu reaktörler tipik olarak 1/8" den 1/4 in'e kadar plaka aralığını kullanır [7].

Bu reaktör plaka değiştirme gerektiğinde kayıp süresinin azaltılması için sökülebilir kartuj içinde plakalar içerir. Bu reaktör diğer düşey – plaka reaktörleri geçen çok fazla bir derecede arıtma yeteneğine sahiptir ve akış alanlarının geniş aralığında su işleminden geçirilebilir [7].

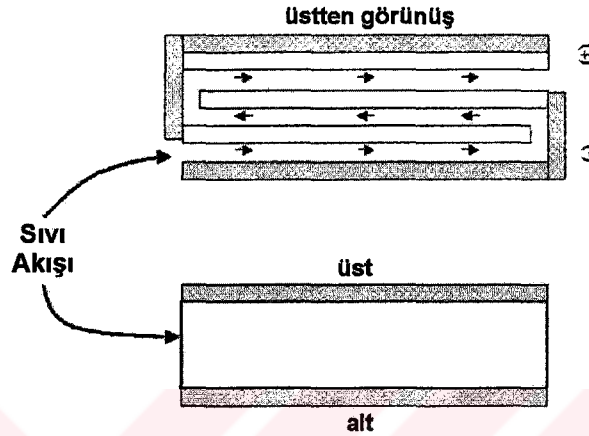


Şekil 4.2. Uzun Düşey – Plaka Elektrotlu EC Reaktörün Şematik Akış Diyagramı

4.4.2. Uzun Yatay Plaka Reaktör

Bu reaktörler ya düz yada kenar üzerinde çapraz yatay plakaları kullanır (şekil 4.3). Plakalar aralıklarını korumak için deliklerle bir iletimi olmayan bir dikdörtgen tekne içinde monte edilirler. Birkez korozyon oluştu mu plakaları çıkartmak neredeyse imkansızdır. Plakalar düz yerleştirildiği zaman çözelti plakalar arasında hareket etmeye başladıktan sonra çok geçmeden üst plakanın altında dirence sebep olan akıntı içinde gaz kabarcıkları yükselir ve uzun eksen aşağısında devam eder. Üretilmiş gazlar hızlı korozyona ve dökülmeye sebep olan oksijen içerir. Ölçek düştüğünde plakalar arasında kısa devrelere neden olur [7].

Plakalar dikey olarak (kenar üzerinde) yerleştirildiğinde dip katılarla kısılrken ve üst gaz ile izole edilirken sadece plakanın merkezi bölümünün etkili olması için çözeltilen üç faz (katı, sıvı ve gaz) ayrılabilir. Herbir plakanın taban kenarında katıların varlığı teknede plakaları birbirine geçirir ve reaktörün görevini zorlaştırır [7].

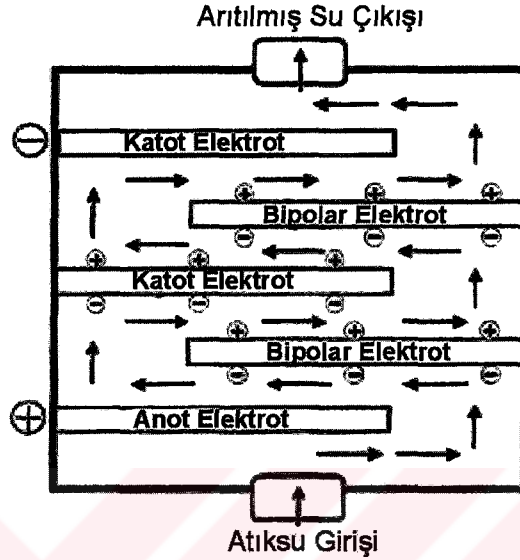


Şekil 4.3. Uzun Yatay Plaka Elektrotlu EC Reaktörün Şematik Akış Diyagramı

4.4.3. Kısa Yatay Plaka Reaktör

Bu reaktörler aşağı yukarı kare, paralel, yatay olan plakaları kullanır ve iletim olmayan bir tekne içinde ara levhalar veya oluklarla ayrılır (şekil 4.4). Çözeltinin plakalar arasındaki tüm boşluklar arasından geçmesi için akış serpantindir (yılan kavidir). Konfigurasyon yol boyunca polaritede (polarlık) çoklu değişimlere olanak tanır. Tek geçişte tam arıtıma olanak tanıyarak hem anot hem de katot girişinde su elverişli bir duruma sahip olacaktır. Ya zor montaj ya da kaynaksız ve yalıtımsız elektrik bağlantılarına izin veren tekne dizaynının yenilikçi metotlarını gerektiren tekne içinde bağlantılar yapılır. Plakalar ve reaktör teknesinin kenarları arasında kısa bağlantı paslanmış plakaların kolay giderimine olanak tanır. Bu tip reaktörler en etkili olarak düşünülür ve atığın yüksek konsantrasyonlarını arıtma yeteneğine sahiptir [7].

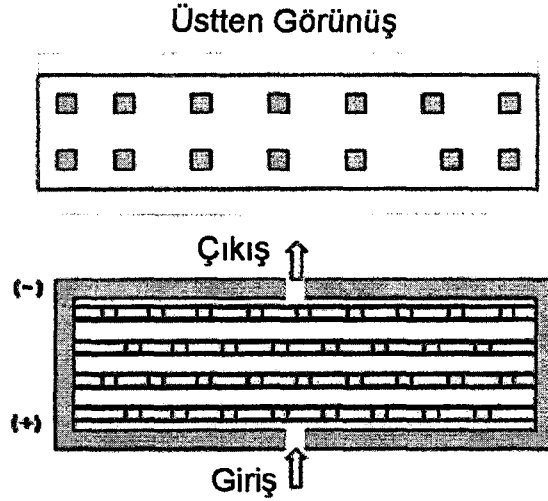
Bu reaktörlerle bazı deneyler çözeltinin kalış süresini maksimumlaştıracak düşük akış hızını kullandı. Yüksek sıvı hızı faz ayrımı olmamasını sağlar ve reaktörü kirletmeyen daha küçük parçalar halinde ölçüyü giderir [7].



Şekil 4.4. Kısa Yatay Paralel Plaka Elektrotlu EC Reaktörün Şematik Akış Diyagramı

4.4.4. Delikli Plaka Reaktör

İletim olmayan tekne içinde delikli, düz, yatay, paralel reaktörler de kullanılabilir (şekil 4.5). Atıksu akışı onların arasından daha fazla plakalardan geçer. Bu konfigürasyon elektriksel kısa devrelere sebep olarak sadece asit yıkama ve sökme ile temizlenebilen bitişik delikler arasında ölü boşluklarda plakalar arasında katıların hızla toplanmasına olanak tanır. Deliklerden geçen sıvı hızının zamanla değişmesi için delikler plakalarla aşınır. Herhangi bir yabancı madde mevcut olursa delikler tıkanabilir. Katılar bu alanda yapılacağı için tıkanmış delikler kirlenmeyi hızlandıracaktır. Çoğu delik paralel akışın toplamı olduğu için tüm delikler arasında uniform akışı sağlayacak yöntem yoktur. İçme suyu işlemden geçirirlerse bu reaktörler etkilidir ve sarf edilebilen plakaları kullanmazlar, fakat sızıntısız monte etmek zordur ve çoğunlukla yüksek basınçta çalıştırılırlar [7].



Şekil 4.5. Delikli, Düz ve Yatay Paralel Plaka Elektrotlu EC Reaktörün Şematik Diyagramı

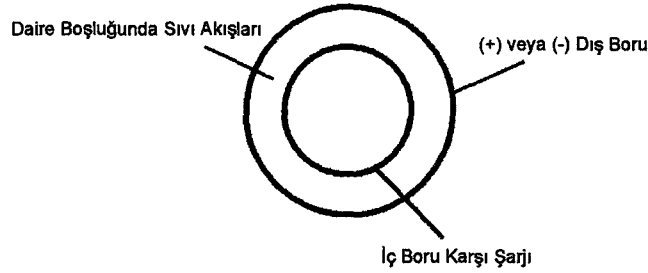
4.4.5. Katı Boru Reaktör

Gerçek yüzeyler olarak kullanılan iki konsantrik tüplü bir reaktör çoğunlukla üçüncü bir üretilen iletimi olmayan tüpü içerir (şekil 4.6). Borular iletimi olmayan ip veya diğerleri ile, sarmalama ile, daha kompleks sabitliklerle tutulur. Düşük reaksiyon voltajını ve yüksek sıvı hızını muhafaza ederek halka şeklindeki boşlukları mümkün olduğu kadar azaltır. Bir boru anot diğeri katot olması gerektiğinden kullanılan değişmemiş yüzeylerle akım yoğunluğunu değiştirecek elverişli bir durum yoktur. İç ve dış borular farklı yüzey alanlarına sahip oldukları için akımı tersine çevirme (elektriksel olarak anot ve katodu değiştirme) ileriye doğru sapma ve plaka aşınımının miktarı ile değişen karşı zamanı gerektirir. Ayrıca herbir reaktif yüzeyindeki akım yoğunluğu, akım yönüne bağlı olarak değişir [7].

Bu reaktörlerde sızıntıları sızdırmaz yapmak zordur. Gerilimler boruların şeklini bozduğu ve kısa devreler oluşturduğu için boru hattının yararlı ömrünün sonuna yakın eksilen kitleye de bağlıdır. Çoğunlukla kısa devre dışı sızıntı ile sonuçlanır. Çoğunlukla borular kalış süresini arttıracak



sıralarda kurulur. EC'de en büyük aşınma pH'ın en düşük olduğu çözelti girişi yanında oluşur [7].



Şekil 4.6. Gerçek Elektrotlar Olarak İki Kosantrik Borulu EC Reaktörün Şematik Diyagramı

4.4.6. Delikli Boru Reaktör

Delikli boru reaktör delik içi veya dışı boruları veya ikisini kullanan boru içinde borunun bir değişimidir (şekil 4.6). Bu reaktörler katı borulardaki gibi fakat daha kısa bir ömre sahip aynı sızdırma problemlerinden muzdariptir. Arıtılmış bir çözelti için bir borular takımı olan bir tekne içinde tüm boruları yerleştirmeden kısmen etkilenir. Bu konfigürasyon akış ve aşınmada meydana gelen değişimlerle birlikte birkaç borudan geçen paralel akış girişimi ile sonuçlanır. Ayrıca borular tıkanma ve delikli plaka reaktörler ile diğer ortak dezavantajlardan muzdariptir [7].

4.5. EC Tekniğinin Avantajları ve Dezavantajları

Elektrokoagülasyon atıksu arıtımı ve diğer ilgili atıksu yönetimi konuları için farklı ekonomik ve çevresel seçeneği olan bir potansiyele sahiptir. Koagülant olarak metal hidroksitler kullanıldığı zaman mineral yüzeyindeki hidroksitin adsorpsiyonu ön çöktürülmüş hidroksitler üzerinden “doğru yerde” 100 defa daha büyük olduğu için EC verimli bir tekniktir. EC basit ekipmanlar gerektirir. Neredeyse herhangi bir büyüklükte dizayn edilebilir. Maliyet – etki ilişkisi vardır ve kolaylıkla işletilebilir. Başlatma – işletme maliyetleri nispeten düşüktür. Parçalar, taşımaksızın düşük bakım

maliyeti gerektirir. Gerçekte bu proste kimyasal ilavesi gerektirmediği için ikincil kirliliğin minimum değişimini getirir. Düşük akım gerektirir ve solar, yel değirmi ve yakıt hücreler gibi yeşil proseslerle (çevre dostu prosesler) bile çalıştırılabilir. Elektrokoagülasyon prosesi küçük kolloidal partikülleri etkili bir şekilde destabilize eder. Minimum çamur üretir. Elektroliz süresince üretilen gaz kabarcıklar flotasyonu arttırabilir. Geleneksel kimyasal ve biyolojik tekniklerle karşılaştırıldığında etkili bir şekilde en küçük kolloidal partikülleri giderir. Çünkü en küçük yüklü partiküller hareket halinde oluşturdıkları elektrik alandan daha büyük pıhtılaştırılma olasılığına sahiptir [7].

EC pek çok avantaja sahip olmasına karşın aşağıda tartışıldığı gibi bazı dezavantajları vardır. “Gerçek anotlar”ın periyodik olarak değıştırilmesi gerekir. Kullanımı düşük çözünmüş katıları içeren su ile sınırlanırken reaktör dizaynına bağlı minimum bir iletkenlik gerektirir. Organik bileşiklerin giderilmesi durumunda, klorürler mevcut ise birkaç toksik klorlu organik bileşik oluşabilir. Yüksek humik florik asit içelikli atıksular trihalometanların teşekkülünde uyumlu olabilir. Şayet fenoller ve alglerin metabolik ve ayrışma ürünleri varsa klor kötü tat ve kokuya yol açar. Katot üzerinde EC hücresinin performansını engelleyen bir geçirimsiz oksit film oluşabilir. Fakat değışen polarite bu engeli azaltmaya yardım edebilir. EC işletim maliyeti elektriğin yüksek olduğu yerlerde yüksek olabilir [7].

4.6. Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar

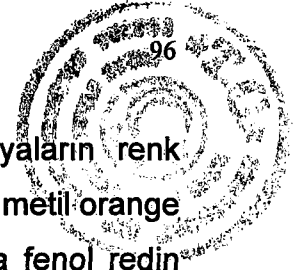
Elektrokoagülasyon yöntemiyle yapılan pek çok çalışma literatürde mevcuttur. Bu çalışmalardan örnekler aşağıda sunulmaktadır.

EK – EO prosesi hem anot yüzeyi üzerinde elektrooksidasyonu hem de elektroliz prosesinde TOC giderimini arttırabilen elektrik alan altında anyonik kirlilikler elektrokinetik prosesin avantajını alabilir. Anyonik azo boyası Asit Red 14’ün degradasyonu deneysel olarak incelendi. Bir elektrik alan altında AR14 anot bölümüne kayabilir ve etkili bir şekilde minerale

dönüşebilir. 4.5 mAcm^{-2} 'de 100 mg/L AR14 çözeltilerinin elektrolizi 360 dk elektrolizden sonra tam renk giderimi hem katot hem de anot bölümünde gözlemlendi. Yaklaşık %60 TOC katot bölümünden anot bölümüne ve anot bölümünde 25 mg/L TOC azaltılmasından daha fazla elektrokimyasal difüzyona uğradı. EK – EO prosesi ile AR 14'ün EK – EO degradasyonunda akım yoğunluğunun etkisi, geri kazanım akışı ve elektrolitik konsantrasyon da incelendi [44]. Bu çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

1. Degradasyon için ve benzer atıksulardan anyonik azo boya AR 14'ün renk giderimi için EK – EO prosesi etkili oldu.
2. Test sonuçları ileri sürmektedir ki, hem elektrooksidasyon – elektoredüksiyon hem de elektrokimyasal difüzyon EK – EO prosesinde birlikte bulundu. AR 14'ün elektrokimyasal difüzyonu karşılaştırmalı olarak yüksek belirli azalma verimine yol açabilir. Elektoredüksiyon kısmen katot bölümünde AR 14'ün renk giderimine yardım etti.
3. Akım yoğunluğu, geri kazanım akışı ve elektrolit konsantrasyonu gibi birkaç yönden EK – EO prosesinin arıtma verimi üzerine etkilerini saptamak için açıklandı. Yüksek akım yoğunluğu, düşük geri kazanım akışı ve düşük elektrolit konsantrasyonu önemli bir şekilde arıtma verimini arttırdı. Optimum şartlar: 4.5 mAcm^{-2} akım yoğunluğu, 125 mLdk^{-1} geri kazanım akışı ve 0.02 M elektrolit konsantrasyonunda 100 mgL^{-1} AR 14 çözeltilerinin 360 dk elektrolizinden sonra AR 14'ün tam renk giderimi hem katot hem de anot bölümünde gözlemlendi, katot bölümünde yaklaşık %60 TOC elektrokimyasal difüzyona uğradı, anot bölümünde 25 mgL^{-1} 'den daha fazla TOC azaltıldı [44].

Diğer bir çalışmada; P^+ elektrotla elektrokimyasal bir hücre içinde farklı kimyasal yapıları (tek bileşen çözeltileri ve 2 boyanın karışımı) ayrı boyaların degradasyonunun fizibilitesini test etmektedir. Bu prosesin degradasyon kabiliyeti redoks aracı ile ve redoks araçsız değerlendirildi. DC (Renk giderimi) elektrik akımının uygulaması aracılığıyla yapısal olarak farklı boyaların (bromofenol blue, indigo, poli R – 478, fenol red, metil orange, fuchsin, metil green ve kristal violet) elektrokimyasal renk giderimi saptandı. Renk giderim oranı büyük bir şekilde farklı boyaların kimyasal yapısına bağlı



olmasına rağmen elektrokimyasal prosesin çalışılan tüm boyaların renk giderimine olanak tanıdığı bulundu. Hemen hemen renk giderimi metil orange ve metil green ile takip eden bromofenol için elde edildi. Oysa fenol redin zorlukla rengi giderildi (60 dk'da %30'u). İki boya karışımında renk giderim oranı her iki boya için benzer oldu. Bununla birlikte bir redoks aracının ($\text{Co}^{2+/3+}$) eklenmesi tüm test edilmiş boyaların degradasyon oranını açık bir şekilde arttırdı, fakat en basit bir boya moleküllerine önce hücum edildi, daha fazla kompleks kimyasal yapıları boyalar ile takip edildi. Sonuçlar, boyama prosesinden atıksuları etkili bir şekilde gidermek için prosesin uygunluğunu gösterdi. Göstermektedir ki, redoks aracı (aksettirici) (şu anda belirtilen $\text{Co}^{2+/3+}$) ile elektrokimyasal proses arıtma süresini önemli bir şekilde kısaltırken boyaların farklı karışımlarının oksidasyonunu etkili bir şekilde elektrokataliz yapabilir [48].

Başka bir çalışmada ise; azo boyaları için model bileşikler olarak kullanılan Cl Asit Red 27 ve Cl Asit Yellow 9'a doğrudan katodik elektron transferi ile azo grubu içeren tekstil boyar maddelerin redüksiyon renk giderimi araştırıldı. Teknik kullanımda selüloz boyama için örneğin Cl Reactive Red 4, Cl Reactive Orange 4 ve Cl Reactive Black 5 gibi reaktif boyalar etkili uygulamalı örnekler olarak incelendi. Boyanın indirgeme – renk giderim davranışının temel karakterizasyonu kromojenik sistemde indirgenen madde ve değişimlerin paralel spektrofotometrik incelemesi Fe (II) – trietanolamin ile birlikte redoks titrasyonu ile elde edildi. Başarılı katodik elektron transferi için deneysel koşulları tanımlayan redoks titrasyon deneylerinden temel veri elde edildi. Kesikli denemelerde yüksek katod alanı olan çok katodlu elektrolizör kullanarak elektrokimyasal boyar madde indirgeme deneyleri yapıldı. Bu tip boya çözeltilerinin tipik bileşimine göre 0.12mol/dm^{-3} NaOH kütle elektrodu olarak kullanıldı. İncelenen boyar madde çözeltilerinin absorbanı başlangıç değeri %20'nin altına düşürülebilir. Absorbansta %50 azalış için yaklaşık 6 kWhm^{-3} elektrik enerjisi tüketilir. Sürekli boyama proseslerinde kullanıldıkları için konsantre boyar madde çözeltilerinin arıtımı lehinde prosese özgü kazanç vardır [68].

5. MATERYAL ve METOD

5.1. Deneysel Çalışma

Tekstil endüstrisinde ticari boyar madde olarak kullanılan reaktif mono azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) sulu çözeltisinin renk giderimi elektrokimyasal (elektrokoagülasyon yöntemi ile) ve fotokatalitik oksidasyon proseslerinden oluşan (EC – PO ve PO – EC) seri arıtım sistemleri ile çalışılmıştır. Ayrıca bu boya ile karşılaştırma amaçlı ticari asit tetra azo boyar madde Sirius Red F3B (C.I. Direct Red 80) giderimi incelenmiştir. Öncelikle fotokatalitik oksidasyon prosesinde Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisinin optimum katalizör tipini ve katalizör üzerindeki dalga boyunun etkisini saptamak amacıyla iki farklı dalga boylarında ışınım yapan lambalar (UV–A ve UV–C) ve değişik yarı iletken fotokatalizörler kullanılarak katalizör ve ışık tipi tayin edilmiştir. Daha sonra diğer optimum şartların saptanması için katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti, akış debisi belirlenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca TOC analizi ile prosesin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal proste Al elektrotlar kullanılarak Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisinin renk giderimi çalışılmıştır. Burada ilk olarak 15 dk'lık renk giderim işleminden sonra vakumlu filtreden geçirilerek süzülen çözelti, belirlenen optimum şartlarda fotokatalitik oksidasyonla 60dk'lık renk giderimi gerçekleştirilmiş ve verim değerlendirmesi yapılmıştır.

Bu çalışma sonrasında fotokatalitik oksidasyon – elektrokoagülasyondan oluşan (PO – EC) seri arıtım sistemi ile yapılan ikinci denemede ise ilk denemedeki optimum şartlarda boya çözeltilerinin 30 dk'lık fotokatalitik oksidasyonu gerçekleştirilmiş, bu proses sonrasında yine birinci denemedeki aynı şartlarda 45 dk'lık EC yapılmış ve her iki proste bulunan sonuçlar değerlendirilmiştir. Ayrıca TOC analizi ile her iki boyanın her iki seri arıtım

sistemi için mineralizasyonu araştırılmış ve gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

Karşılaştırma amaçlı çalışması yapılan diğer boya Sirius Red F3B için optimum katalizör tipi ve farklı dalga boylarının etkinliği (UV-A ve UV-C) belirlenmiş olup Remazol Brilliant Red F3B'de uygulanan elektrokimyasal ve fotokatalitik oksidasyondan oluşan seri arıtmalar (EC – PO ve PO – EC) gerçekleştirilmiştir. Her iki boyanın giderim verimleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

5.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizörler, Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisi, Sirius Red F3B boya çözeltisi ve gerekli olan kimyasal maddeler; elektrokimyasal proseste ise aynı reaktör, Al elektrotlar, güç kaynağı ve her iki proseste diğer analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

5.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneysel aşamalarda sürekli fıskiye tip reaktör sistemi hem fotokataliz hem de elektrokimyasal proseste kullanılmıştır. Sürekli fıskiye tip reaktör sistemi şekil 5.1'de gösterilmektedir. Sistem 18 cm boyunda ve 13 cm çapında cam hazne ve bu hazne içinde yekpare şekilde yerleştirilmiş 50 cm boyunda, 35 cm dış çapında ve 1 cm iç çapında fıskiyeden oluşmaktadır. Her iki proseste de sirkülasyon peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiştir. Hem fotokatalitik proseste oksidasyonu hem de elektrokimyasal proseste flokülleşmeyi hızlandırmak için reaktör tabanına difüzör yerleştirilerek sisteme 1000 mL/dk debide hava verilmiştir. Sadece fotokatalitik deneylerde reaktördeki işlem süresince zamana bağlı olarak lambalardan ortaya çıkacak sıcaklık artışını önlemek amacıyla buz banyosu konmuştur. Bu buz banyosu vasıtasıyla soğuk hava sağlanarak çözelti sıcaklığı $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan UV lamba sistemi parlak krom çelikten yapılmış silindir şeklinde bir levha olup yüksekliği 30 cm ve çapı 10 cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır.

Işık kaynağı olarak sadece fotokatalitik oksidasyon prosesinde farklı dalga boylarına sahip iki 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 biri, başlıca 254 nm dalga boyunda (UV-C) ışık yayan, uzunlukları 21.2 cm ve çapları 15 mm olan 6 adet 6 W'lık, toplam ışık şiddeti $1.6 \cdot 10^{-6}$ Einstein/Ls olan Philips TUV 6 W/G6T5 UV lambalar; diğeri ise başlıca 365 nm dalga boyunda (UV-A) ışık yayan, uzunlukları 21,2 cm ve çapları 15 mm olan 6 adet 6 W'lık, toplam ışık şiddeti $1.658 \cdot 10^{-6}$ Einstein/Ls olan General Electric F6 T5-BLB UV lambalardır.

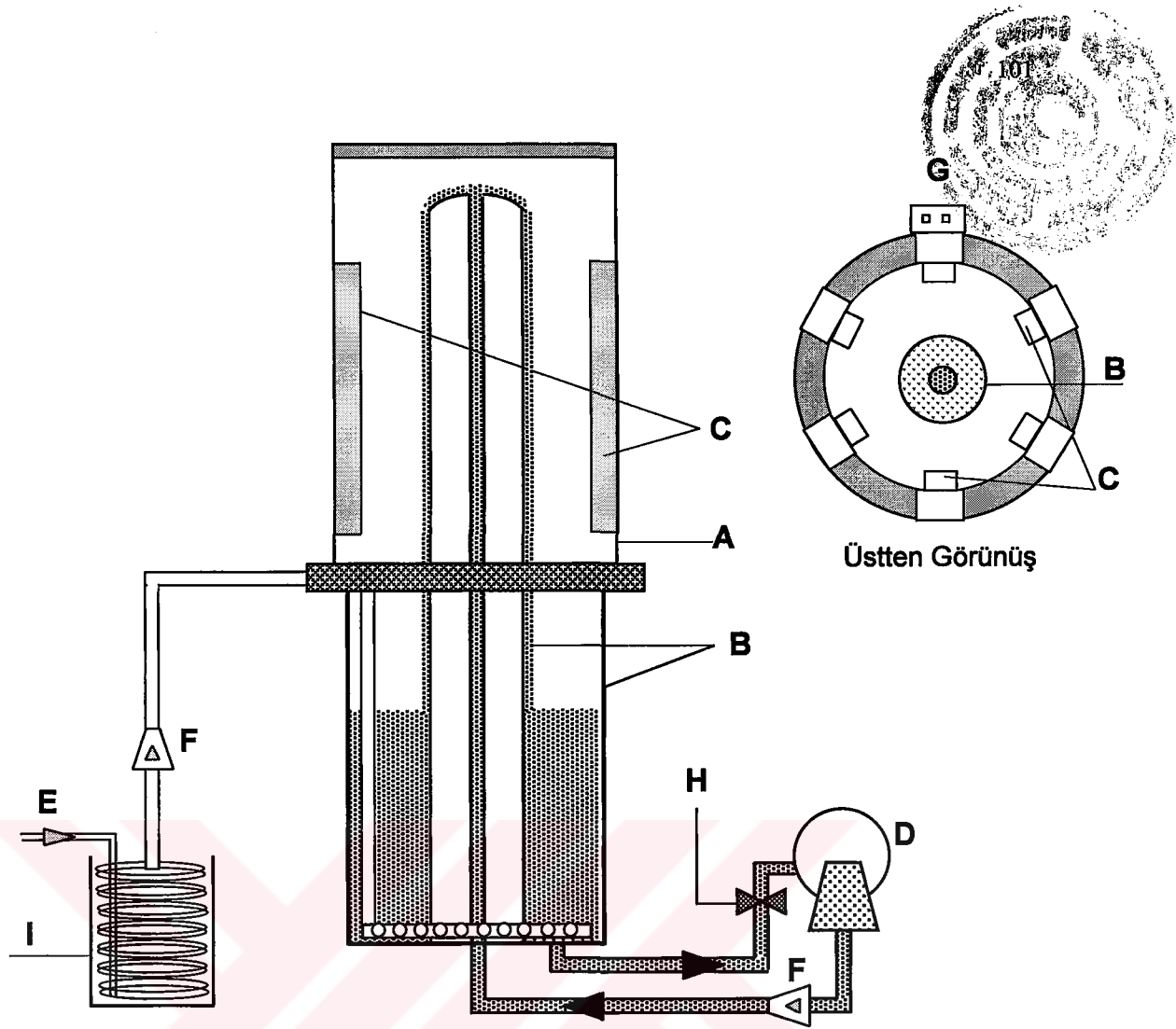
Bu sistem elektrokimyasal proseste kullanıldığında (şekil 5.2) her biri 72.25 cm^2 yüzey alana sahip 6 anot ve 6 katot olmak üzere 12 adet Al elektrotlar cam hazne içine yerleştirilmiş olup sadece anot elektrotların toplam aktif yüzey alanı 433.5 cm^2 'dir ve güç kaynağı 30 V'ta çalışılmıştır. Deneyler elektrotlar çözeltiye batmış durumda yapılmıştır. Yapılan deneylerde elektrotların ortalama akım yoğunluğu; EC – PO seri arıtım sitemi için Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisinde 1.79 mA/cm^2 ve Sirius Red F3B boya çözeltisinde 1.26 mA/cm^2 ; PO – EC seri arıtım sitemi için ise Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisinde 1.37 mA/cm^2 ve Sirius Red F3B boya çözeltisinde 0.88 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir.

Bu proseste tespit edilen ortalama akım yoğunlukları ise aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır:

$$i_{\text{ort}} = \frac{I_{\text{ort}}}{\text{top}A_{\text{yüzey}}} \quad (5.1)$$

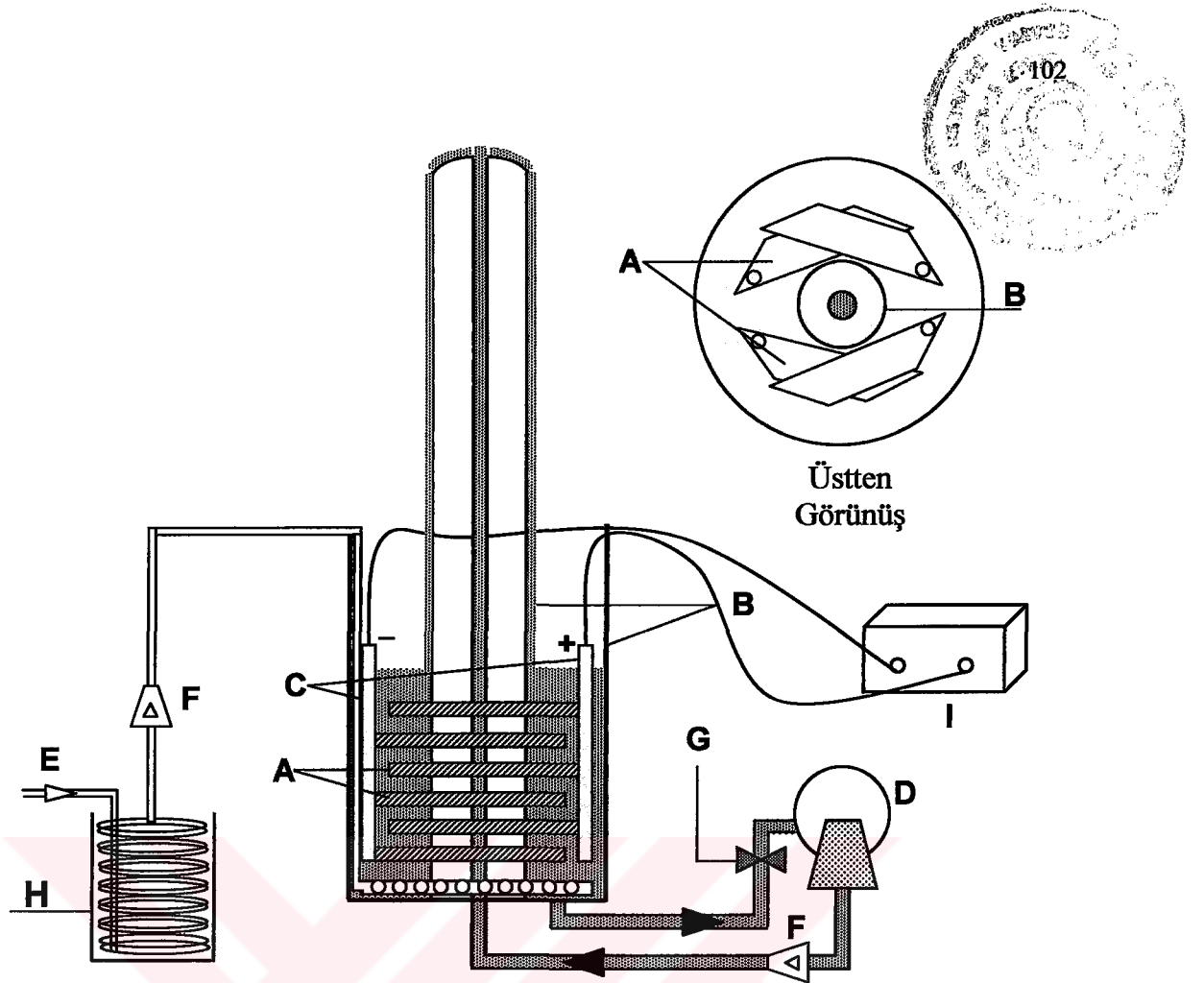
Burada; i_{ort} ortalama akım yoğunluğu (mAcm^{-2}), I_{ort} ortalama akım (mA) ve $\text{top}A_{\text{yüzey}}$ (anot elektrotlar için) toplam aktif yüzey alanı (cm^2)'dir.

Her iki proseste sıcaklık ve pH ölçümleri pH metre vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik deneylerde 1 L, elektrokimyasal deneylerde 1.5 L boya çözeltisi kullanılmıştır.



- | | |
|-----------------------------------|--|
| A: Lamba düzeneği | F: Debimetre |
| B: Fıskiye cam reaktör | G: Açma/kapama anahtarı (Lambalar için) |
| C: UV-A veya UV-A Lambalar | H: Numune alma vanası |
| D: Peristaltik pompa | I: Soğutma kabı |
| E: Hava | |

Şekil 5.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Sürekli Fıskiye Tip Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi



A: Anot ve katot Al elektrotlar
 B: Fıskiye cam reaktör
 C: Elektrot bağlantı çubukları
 (paslanmaz çelik)
 D: Peristaltik pompa

E: Hava
 F: Debimetre
 G: Numune alma vanası
 H: Soğutma kabı
 I: Doğru akım güç kaynağı

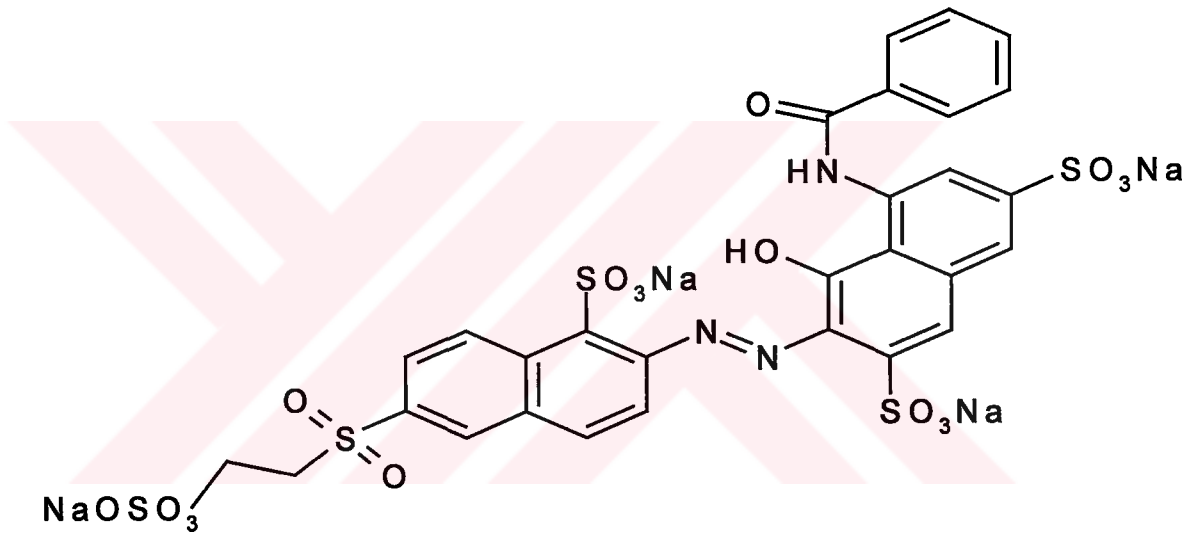
Şekil 5.2. Elektrokimyasal Proseste Kullanılan Sürekli Fıskiye Tip Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

5.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler

Deneysel aşamalarda fotokatalizör olarak iki ayrı tip titanyum dioksit; ortalama tanecik boyutu 21 nm ve yüzey alanı BET $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ özelliklere sahip Degussa TiO_2 P-25; ortalama tane boyutu $< 10 \text{ nm}$ ve yüzey alanı BET $> 250 \text{ m}^2/\text{g}$ özellikte Sachtleben Hombikat TiO_2 UV 100 [69]; ve yüzey alanı BET $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ özelliğinde Merck çinko oksit (ZnO) [53] firmalarından alındığı gibi kullanılmıştır.

5.2.3 Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B

Fotokatalitik oksidasyon (PO) ve elektrokoagülasyon (EC) proseslerinde kullanılan Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) ve Sirius Red F3B (C.I. Direct Red 80) boya larının kimyasal yapıları, özellikleri ve ağırlıkları aşağıda verilen Şekil 5.3 ve 5.4'te sunulmaktadır. Remazol Brilliant Red F3B reaktif azo boyar maddesi olup mono azo tipindedir. Sirius Red F3B ise asit türünde ve tetra azo tipindedir. Bu boyalar Dystar tarafından üretilmektedir ve bu firmanın Türkiye'deki dağıtıcı firmasından temin edilmiştir.



Molekül Formülü: C₂₉H₁₉N₃Na₄O₁₇S₅

Molekül Ağırlığı: 933.7 g/mol

Şekil 5.3. Remazol Brilliant Red F3B'nin Formülü ve Yapısal Özellikleri

5.3. Deneysel Metot

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamalarda hem fotokatalitik oksidasyon prosesinde degradasyona uğratılacak hem de elektrokimyasal proseste renk giderimi yapılacak Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B boyaalarının her biri için 200 mg/L konsantrasyonunda 10 L'lik stok boya çözeltileri hazırlanmış ve karanlıkta, oda sıcaklığında saklanmıştır. Çalışmanın çeşitli aşamalarında farklı konsantrasyonlarda kullanılacak boya çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde şekil 5.1'de gösterilen sistem kullanılarak 1 L boya çözeltisi ve optimum olarak belirlenen miktarda yarı iletken fotokatalizör katıldıktan sonra peristaltik pompa vasıtasıyla 500 mL/dk'lık optimum akış hızıyla sürekli olarak sirkülasyonla katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 15 dk karıştırılmış ve hemen 5 mL'lik ilk numune alınmasıyla lambalar açılarak reaksiyon başlatılmıştır. 90 dk'lık deney süresince her 15 dk'da alınan 5 mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 3500 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan numuneler analiz yapılına kadar karanlıkta saklanmıştır.

Elektrokoagülasyon – fotokatalitik oksidasyondan oluşan (EC – PO) seri artım sisteminde elektrokoagülasyon yöntemiyle yapılan deneyler şekil 5.2'de gösterilen sistemde elektrotlar cam hazne içine yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Reaktöre 1.5 L'lik boya çözeltisi koyularak peristaltik pompa vasıtasıyla 500 mL/dk'lık akış hızıyla sürekli sirküle edilerek 5 dk'lık süre sonunda 5 mL'lik numune alındıktan sonra güç kaynağı çalıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır ve gerilim 30 V'ta sabit tutulmuştur. 15 dk'lık deney süresince her 5 dk'da bir 5 mL'lik numuneler alınmıştır. Her numune alındığında güç kaynağında ölçülen akım kaydedilmiştir. Bu numunelerde oluşan flokülleri ayırmak için numuneler 3500 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Floküllerden ayrılan numuneler analiz edilene kadar karanlıkta saklanmıştır. EC'den kalan hacimdeki çözelti filtrasyonla süzülerek daha sonra 60 dk'lık



fotokatalitik oksidasyona tabi tutulmuştur. Bu prosesteki işlemler fotokatalitik oksidasyon deneylerinde yapılan işlemlerle aynıdır.

Daha sonraki aşamada ise, fotokatalitik oksidasyon – elektrokoagülasyondan oluşan (PO – EC) seri artım sistemi ile boya çözeltilerinin renk giderimi araştırılmıştır. Bu sitemde yapılan deneyler ve deney düzeneği EC – PO seri artım sistemindeki işlemler ve deney düzeneği ile aynıdır. Bu sitemin birincil prosesi PO için ilk sistemde kullanılan aynı konsantrasyondaki boya çözeltilerinde 30 dk'lık deney süresi ve ikincil proses fotokataliz sonrası EC'de 45 dk'lık deney süresi uygulanmıştır.

Ayrıca hem fotokatalitik oksidasyon hem de seri artım sistemlerinin proseslerinde yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anında ölçülmüştür.

5.4. 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 iki boya için maksimum absorbans dalga boyu görünür bölge için $\lambda_{max}=531$ nm olarak tespit edilmiştir. Boyaların dalga boyu ve absorbans eğrileri şekil 5.5 ve 5.6'da verilmektedir.

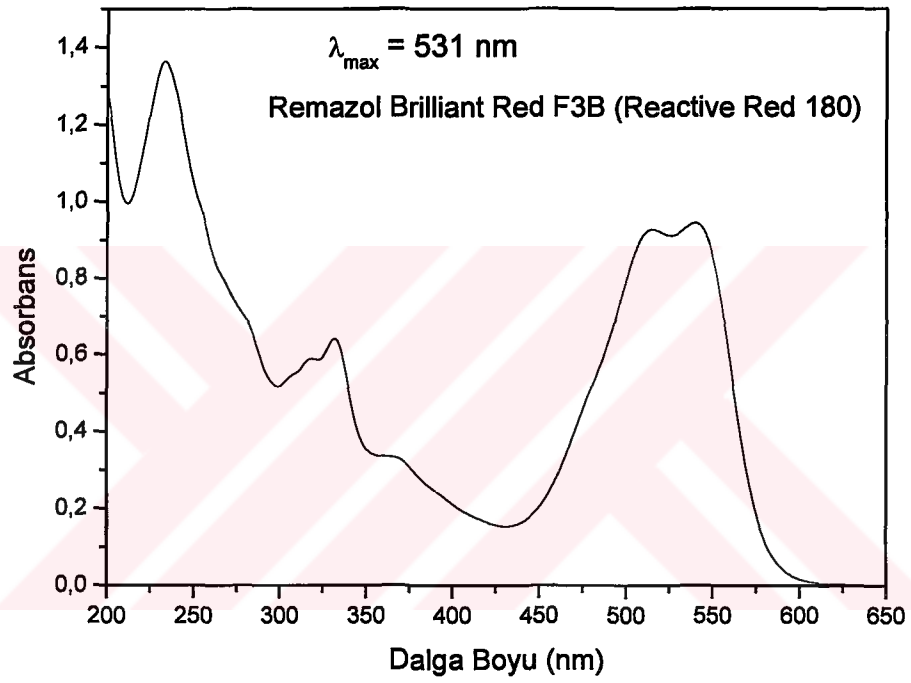
Bu şekillerde gösterilen eğrilerde saptanan maksimum dalga boyunda konsantrasyon – absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş olup, bu grafikler her bir boya çözeltisi için şekil 5.7 ve 5.8'de gösterilmektedir. Bu grafikler yardımıyla boyaların absorbans değerleri fotometre ile ölçülmüş ve konsantrasyon hesaplamaları yapılmıştır. Daha sonra belirlenen konsantrasyon değerlerinden boyar maddelerin renk giderim verimleri (RGV) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:



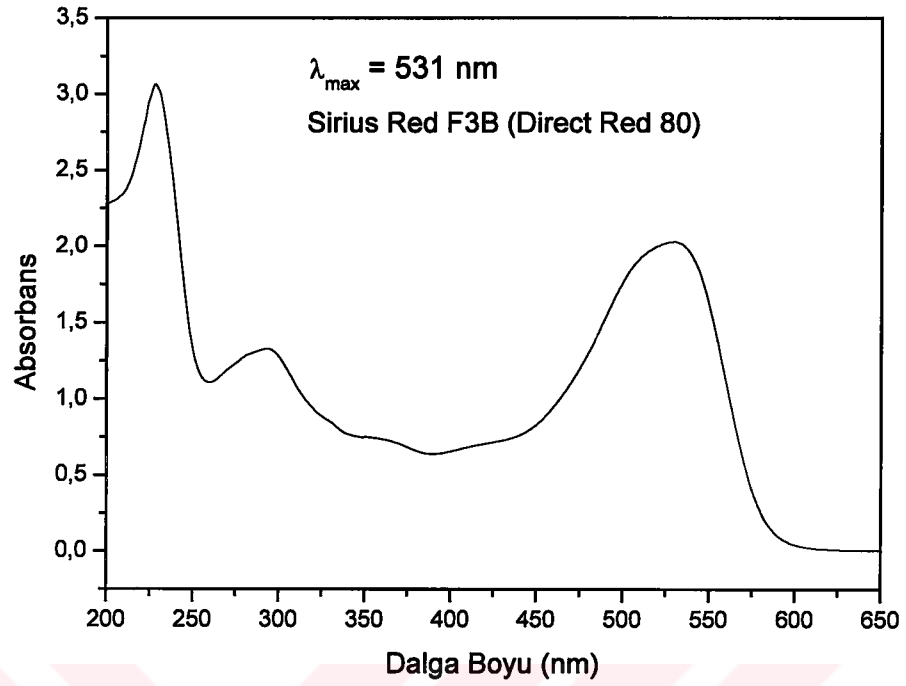
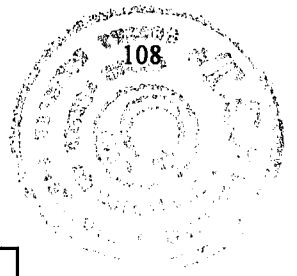
$$RGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

(5.2)

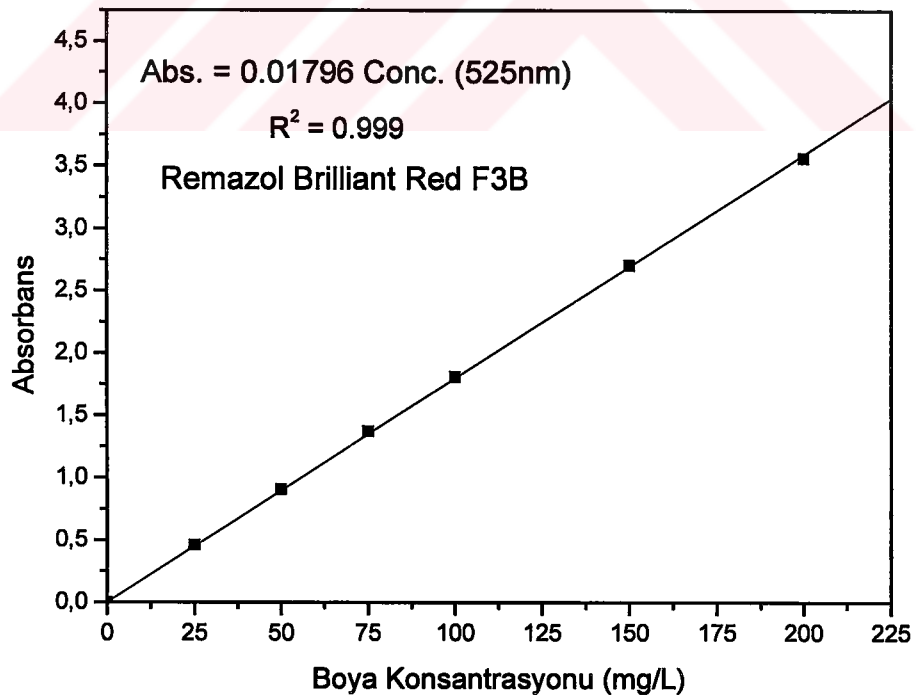
Burada; RGV renk giderim verimi (%), C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve t anındaki boyar madde konsantrasyonlarıdır.



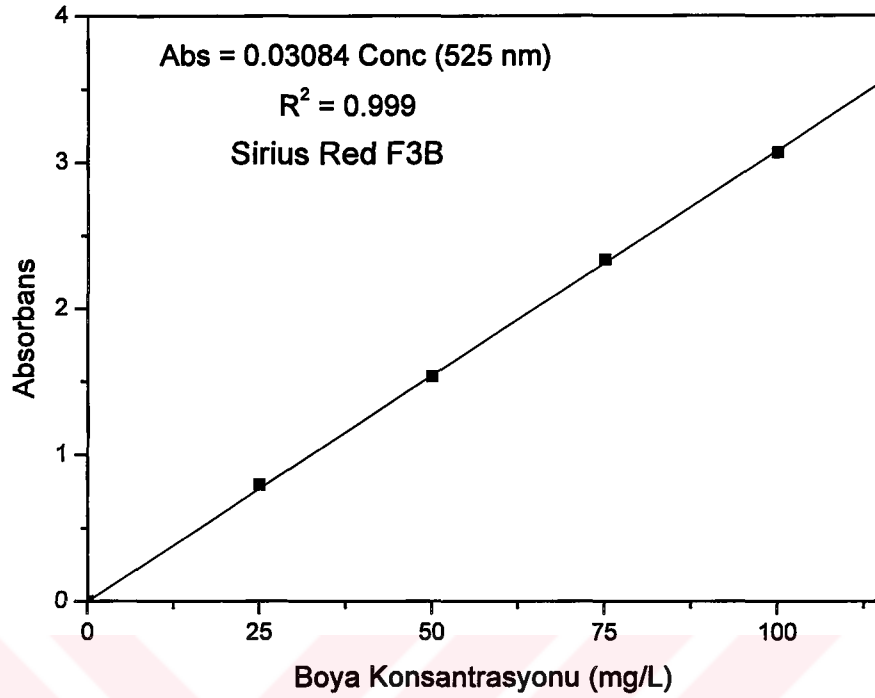
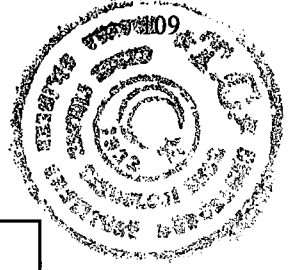
Şekil 5.5. Remazol Brilliant Red F3B İçin Dalga Boyu – Absorbans Eğirisi



Şekil 5.6. Sirius Red F3B İçin Dalga Boyu – Absorbans Eğrisi



Şekil 5.7. Remazol Brilliant Red F3B İçin Absorbans – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği



Şekil 5.8. Sirius Red F3B İçin Absorbans – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği

Ayrıca boyar maddelerdeki renk oluşumuna neden olan ve kirlilik oluşturan organik maddelerin giderimi TOC (Toplam Organik Karbon) analizi ile tayin edilmiştir. TOC analizi standart metodlara [70] uygun olarak Persülfat–Ultraviolet Oksidasyon Metoduna göre yapılmıştır.

Elektrokoagülasyon ile yapılan deneylerde numunelerdeki Al^{+3} miktarı standart metodlara [70] uygun şekilde Eriochrome Cyanine R Metodu ile saptanmıştır.



6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, Remazol Brilliant Red F3B (Reaktif Red 180) boya çözeltisinin fotokatalitik degradasyonla renk gideriminin araştırıldığı fotokatalitik oksidasyon prosesinde farklı UV lambalarla (UV-A ve UV-C) katalizör tipi, katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, lamba şiddeti, akış hızı parametreleri; Sirius Red F3B (Direct Red 80) boya çözeltisinin ise farklı kataliz tipi ve farklı UV lambalarla (UV-A ve UV-C) fotokatalitik oksidasyonla giderimi ve bu parametrelerin bu boyaların renk giderim verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu parametreler incelenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda prosesin kinetik modeli çıkartılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu parametresine Langmuir – Hinshelwood izoterm kinetik modeli uygulanarak başlangıç boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon katsayısı ve kinetik hız sabiti arasındaki ilişki belirlenmiştir. Ayrıca TOC analizi ile Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisi için hem farklı fotokatalizör ve dalga boylarında hem de değişik katalizör konsantrasyonlarında prosesin mineralizasyonu araştırılmıştır.

Çalışmanın diğer aşamasında ise, EC – PO proseslerden oluşan seri arıtım sisteminin denemesi için prosesler yer değiştirilerek ardışık olarak kullanılmıştır. Öncelikle her iki tip boya çözeltisinin EC prosesi ile renk giderimi yapılmış ve aynı çözeltiler süzme işlemi sonrası fotokatalitik degradasyon prosesine tabi tutulmuştur. Daha sonra yapılan çalışmada ise PO – EC proseslerden oluşan seri artımla yine aynı boya çözeltilerine önce fotokatalitik degradasyon prosesi daha sonra elektrokoagülasyon prosesi uygulanmıştır. TOC analizi ile her iki boya çözeltisi için bu iki seri arıtım sisteminin mineralizasyonu incelenmiştir.

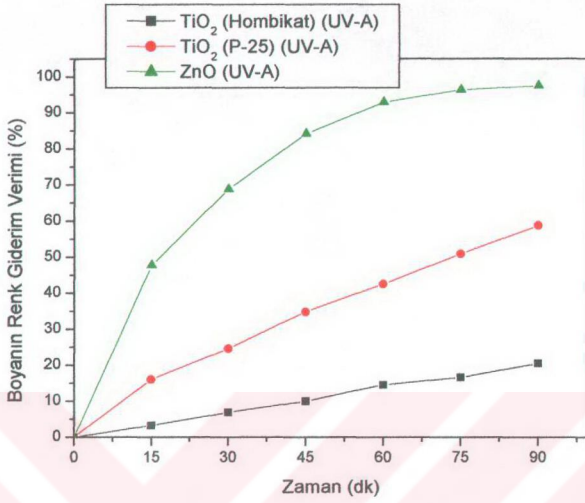


6.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler

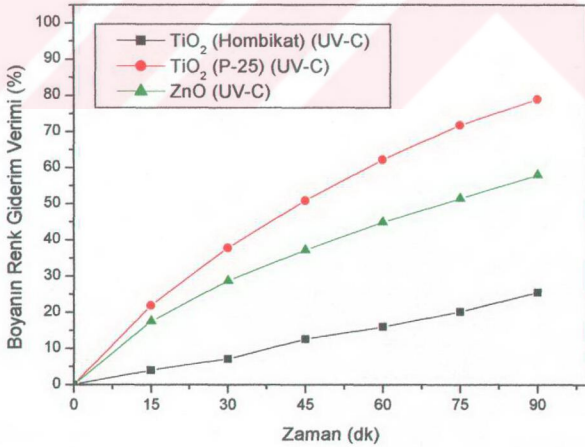
6.1.1. Katalizör ve Lamba Tipi Seçimi

Bu çalışmada ilk olarak tüm fotokatalitik oksidasyon prosesinde TiO_2 ve ZnO olmak üzere iki ayrı tip yarı iletken fotokatalizör seçilmiştir. TiO_2 katalizörünün iki ayrı ticari tipi seçilmiş olup bunlardan oldukça yaygın kullanılan P-25 tipi ve Hombikat UV 100 katalizör tipinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu üç ayrı yarı iletken katalizörün, 50 mg/L boya konsantrasyonu ve 1.5 g/L katalizör konsantrasyonu ile UV-A ve UV-C olmak üzere iki ayrı lamba tipinde gösterecekleri fotokatalitik renk giderim verimleri ve bu iki yapay ışığın katalizörler üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Şekil 6.1'de (a), (b), (c) şeklinde verilen üç grafikte katalizör tipi tayininde kullanılan katalizörlerin hem UV-A hem de UV-C lamba tipine göre zamana karşı fotokatalitik renk giderim verimi üzerine etkileri ve aynı zamanda uygun dalga boyunun belirlenmesinde UV-A ve UV-C yapay lambalarının katalizör üzerinde gösterdiği etkinlik ve renk giderim verimine etkileri gösterilmektedir.

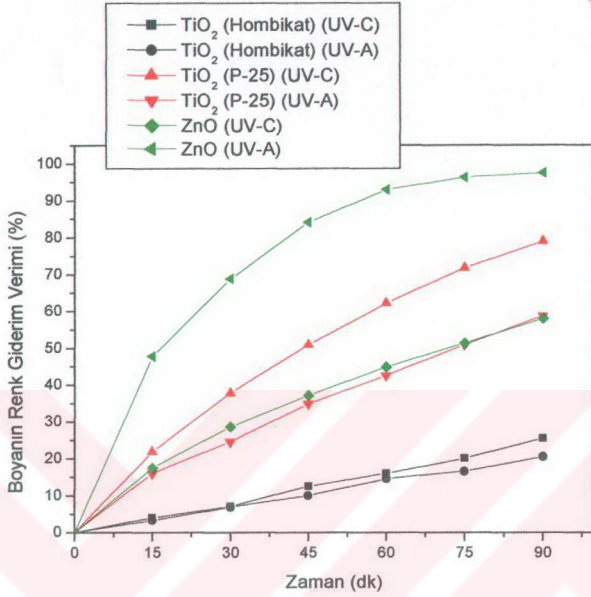
Bu şekilden görüldüğü üzere TiO_2 Hombikat UV 100 katalizörünün her iki lamba tipinde renk giderim veriminin diğerlerine kıyasla düşük olduğu görülmektedir. Şekil 6.1 (a) ve (b)'den TiO_2 P-25'in UV-A'da düşük verimine karşılık UV-C'de ZnO 'dan daha yüksek verimine ulaşıldığı; buna karşın ZnO fotokatalizörünün UV-C'de TiO_2 P-25'e göre düşük, fakat UV-A'da TiO_2 P-25'den daha yüksek verim sağladığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar itibarıyla TiO_2 P-25'in UV-C'de, ZnO 'nun UV-A'da en iyi fotokatalitik renk giderim verimine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu nedenle ZnO 'nun boya gideriminde etkili ve daha ekonomik olması, UV-A gibi doğal ışık ortamına daha yakın dalga boyunda daha iyi verim vermesi ve literatür incelendiğinde TiO_2 'ye göre daha az çalışma yapılması nedeniyle diğer tüm deneylerde optimum katalizör olarak ZnO ve UV-A lamba tipi seçilmiştir. Şekil 6.2'de ise değişik katalizörlerin farklı iki lamba tipinde (UV-A ve UV-C) 1. derece hız modelinin deney verilerine uyumu gösterilmektedir.



(a)

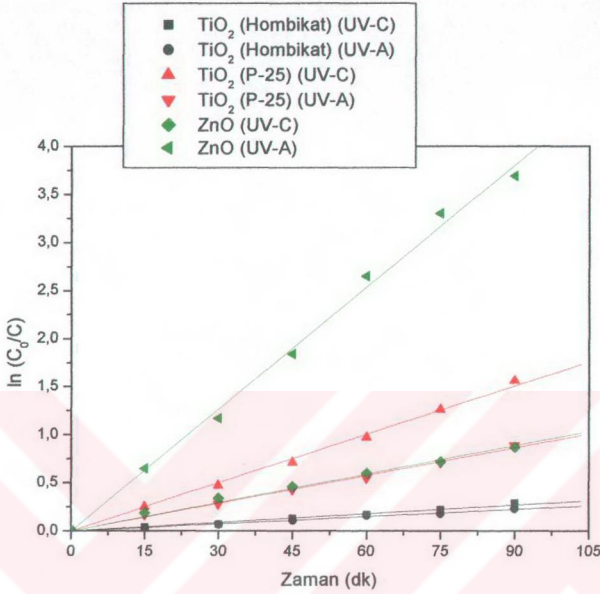


(b)



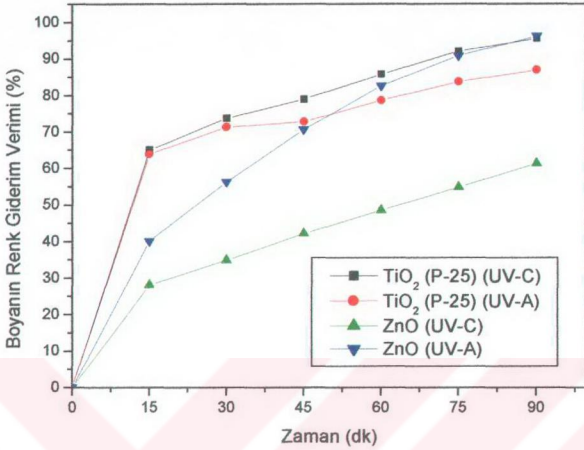
(c)

Şekil 6.1. Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) UV-A'da Katalizör Tipi Tayini; (b) UV-C'de Katalizör Tipi Tayini; (c) UV-A ve UV-C'de Katalizör Tipi Tayininin Birleşik Gösterimi



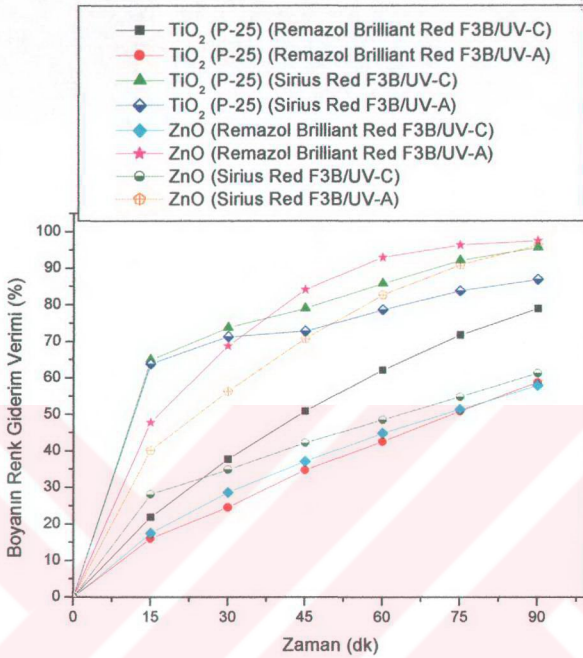
Şekil 6.2. Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinin 1. Derece Hız Doğruları

Yukarıda açıklanan reaktif azo Remazol Brilliant Red F3B boyar maddesi ile karşılaştırma amacıyla Sirius Red F3B boyar maddesinde hem TiO₂ P-25 ve ZnO katalizör tipi hem de UV-A ve UV-C lamba tipinin fotokatalitik renk giderim verimleri incelenmiştir. TiO₂ Hombikat UV 100, Remazol Brilliant Red F3B boyasında her iki lamba tipinde de daha düşük verim vermesi nedeniyle bu boya için kullanılmamıştır. Şekil 6.3'de görüldüğü üzere, ışıklar açılmadan ve reaksiyon başlatılmadan ilk 15 dk'lık süre içinde Sirius Red F3B'nin her iki katalizör yüzeyi üzerine adsorpsiyon etkisinin Remazol Brilliant Red F3B'ye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu incelemede bu boya için, TiO₂ P-25'in UV-C'de gösterdiği verim UV-A'ya göre biraz daha yüksek çıkmıştır.



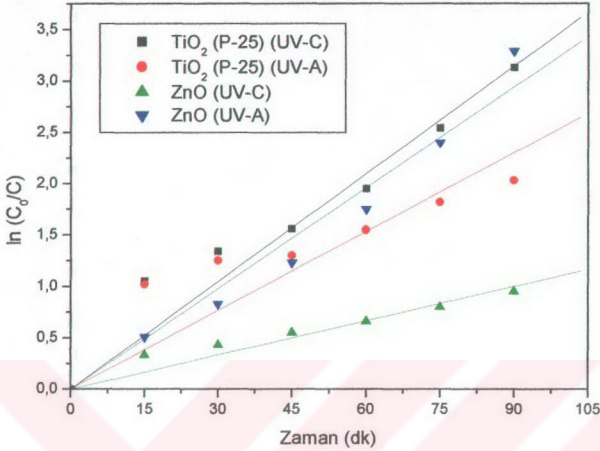
Şekil 6.3. Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (Sirius Red F3B)

Farklı kimyasal yapı ve özelliklere sahip iki boyanın TiO₂ P-25 ve ZnO yarı iletken fotokatalizörleri ve UV-A/UV-C olmak üzere iki dalga boyundaki fotokatalitik oksidasyonun renk giderim verimleri şekil 6.4'de sunulmaktadır. Bu şekilden görüldüğü üzere iki ayrı lamba tipinin Remazol Brilliant Red F3B'de gösterdiği boya giderim verimindeki farklı etki Sirius Red F3B'deki etki farklılığına göre daha fazladır. ZnO katalizör için iki farklı lamba tipinin renk giderim veriminde gösterdikleri farklı etkiler her iki boyar madde için aynı olduğu şekilden görülmektedir.



Şekil 6.4. Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B'nin Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinde Fotokatalitik Oksidasyon Verimleri

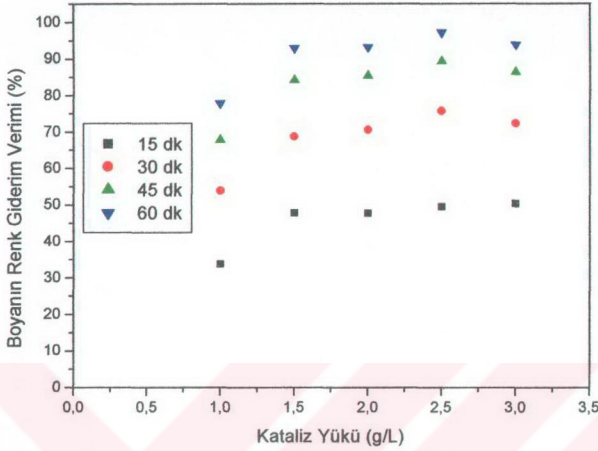
Sirius Red F3B için optimum katalizör ve lamba tipi olarak ZnO/UV-A ve TiO_2 P-25/UV-C olduğu belirlenmiştir. Şekil 6.5'de TiO_2 P-25 ve ZnO 'nun UV-A/UV-C'de 1. derece hız doğruları sunulmaktadır. Bu şekilden de görüldüğü üzere katalizörün boya üzerindeki adsorpsiyon etkisi yüzünden 1. derece hız doğrularında diğer boyada olduğu gibi bir uyum görülmemektedir.



Şekil 6.5. Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinde 1. Derece Hız Doğruları (Sirius Red F3B)

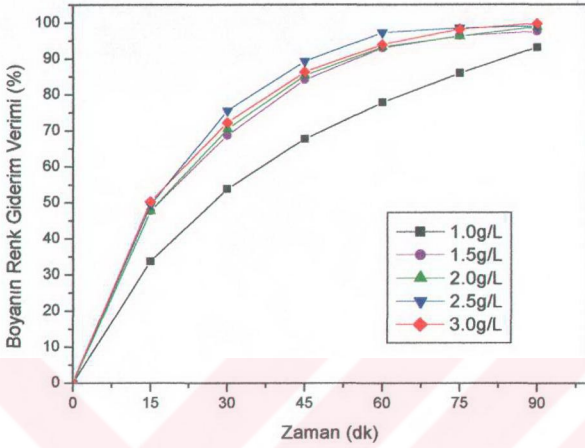
6.1.2. Katalizör Konsantrasyonu

Katalizör tipi çalışmalarına ve literatür verilerine göre yarı iletken fotokatalizör ZnO'nun boyar madde gideriminde daha etkili olduğu belirlendiğinden kataliz konsantrasyonu tayini sadece ZnO için yapılmıştır. 50 mg/L boya konsantrasyonunda 1.0 g/L – 3.0 g/L'ye kadar değişik miktarlarda ZnO konsantrasyonunda fotokatalitik oksidasyonun etkisini incelemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.6'da kataliz yükünün boya giderim verimlerine göre 15 dk – 60 dk arasında dağılımı gösterilmektedir. Bu grafiklerden hareketle ZnO miktarının boyanın renk gideriminde diğer miktarlara nazaran 2.5 g/L konsantrasyonunda yüksek verim sağlamasına karşın ekonomik nedenler göz önüne alındığında harcanan kataliz miktarının 1.5 g/L olarak optimum sayılabileceği görülmektedir. Bu nedenle optimum kataliz konsantrasyonu 1.5 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.6. Farklı Dakikalarda Kataliz Yüğü'nün Boyanın Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi

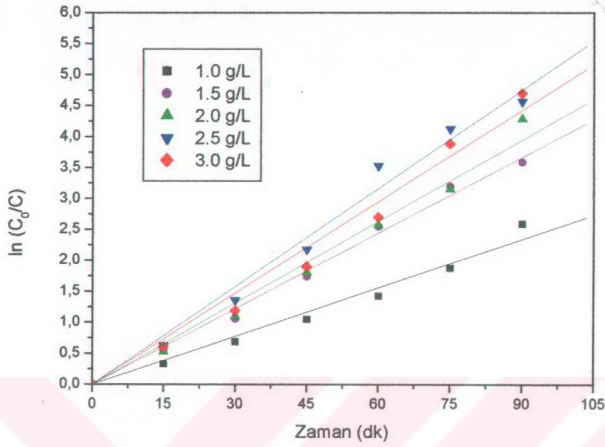
Şekil 6.7'den görüldüğü üzere kataliz miktarı arttıkça renk giderim verimi de artmaktadır. Artan ZnO miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve $\text{OH}^{\bullet}$ radikallerinin oluşması ve bunun 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.



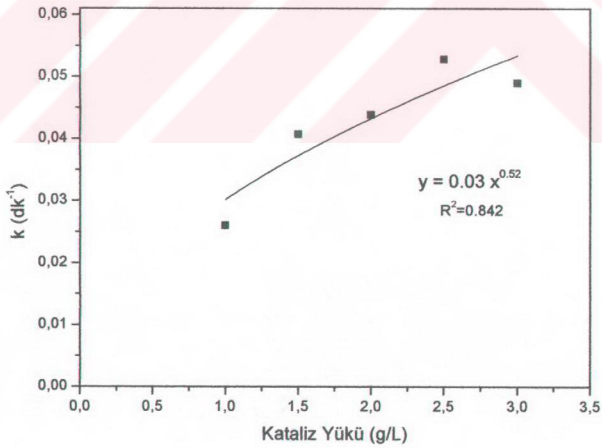
Şekil 6.7. Kataliz Miktarının Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

Farklı katalizör konsantrasyonları ile 1. derece hız modelinin deney verilerine uyumu şekil 6.8'de; kataliz miktarı-hız sabiti k (dk^{-1}) arasındaki bağıntı ise şekil 6.9'da gösterilmektedir.

Sauer et al., ve Galinda et al., TiO_2 kataliz miktarıyla hız sabiti arasında $r_0 \propto [\text{TiO}_2]^n$ [boya] şeklinde ampirik eşitlik belirlemişler ve bu eşitlikte farklı boyalarda TiO_2 'nin farklı konsantrasyonlarında sırasıyla $n=0,67$ ve $n=0,93$ bulmuşlardır [53]. Yatmaz et al., [53] mono azo bir boyar madde ile yaptıkları çalışmaya göre ZnO kataliz miktarıyla hız sabiti arasında $k \propto [\text{ZnO}]^{0,6}$ olarak bir matematiksel ilişki bulmuşlardır. Bu çalışmada ise ZnO katalizör konsantrasyonu ile hız sabiti arasında $k \propto [\text{ZnO}]^{0,52}$ olarak bir matematiksel ilişki saptanmıştır.



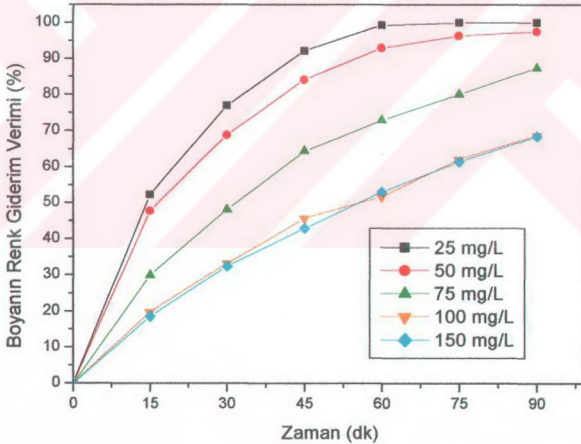
Şekil 6.8. Farklı Katalizör Miktarlarında 1. Derece Hız Doğruları



Şekil 6.9. Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizör Miktarının Hız Sabitine Etkisi

6.1.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu

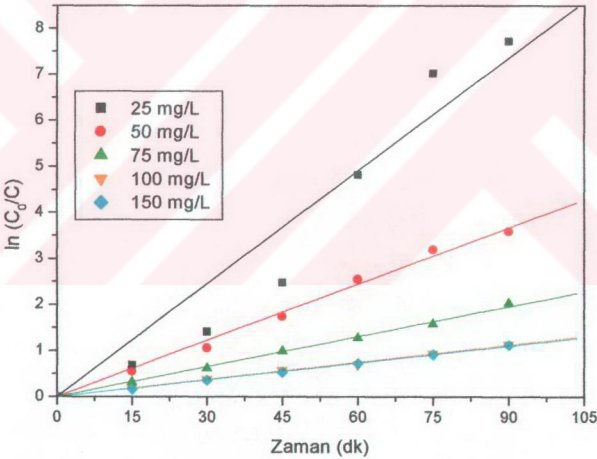
Bu çalışmada optimum olarak tayin edilmiş 1.5 g/L ZnO fotokatalizör konsantrasyonu ve UV-A lamba tipi ile 25–150 mg/L aralığında değişik boya konsantrasyonlarında deneyler yapılarak başlangıç boya konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.10'da görüldüğü üzere ters orantılı olarak boya konsantrasyonu arttıkça 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.



Şekil 6.10. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

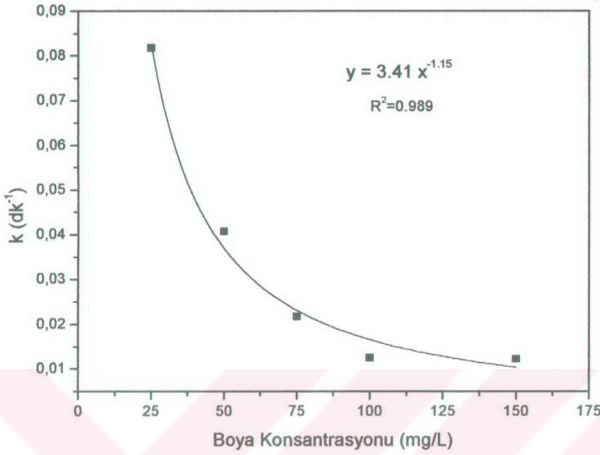
Yatmaz et al.,'ın yaptığı Remazol Red RR'nin giderim çalışmasında varılan sonuca göre Lambert – Beer kanunu temel alınarak başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla çözeltiye foton girişi azaltmakta ve kataliz yüzeyinde daha az foton adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Sonuç olarak daha düşük reaksiyon hızı olmaktadır [53].

Şekil 6.11'de değişik boya konsantrasyonlarında 1. derece hız doğruları sunulmaktadır. Bu şekilden görüldüğü gibi renk giderim verimleri 50–150 mg/L konsantrasyonlarında 1. derece hız doğrularına uyum sağlamaktadır. Fakat 25 mg/L boya konsantrasyonu ise hız doğrusundan sapmalar göstermektedir. Bunun nedeni küçük konsantrasyonlarda adsorpsiyon etkisinin daha güçlü olmasıdır.



Şekil 6.11. Değişik Boya Konsantrasyonlarının 1. Derece Hız Doğruları

Şekil 6.12'de ise başlangıç boya konsantrasyonunun hız sabitine etkisi sunulmaktadır. Bu çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu ile hız sabiti arasında $k \propto [C_0]^{-1.15}$ olarak bir matematiksel ilişki belirlenmiştir.



Şekil 6.12. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Hız Sabitine Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonuna Langmuir – Hinshelwood izoterm kinetik modeli uygulanarak boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon katsayısı ve kinetik hız sabiti arasındaki ilişki ortaya konmuştur. Burada aşağıda verilen denklem uygulanmıştır. Bu denklemin integrasyonu alınarak en küçük kareler yöntemine göre çözülmüştür.

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_1 C} \quad (6.1)$$

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

Tablo 6.1'de değişik başlangıç boya konsantrasyonlarında belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları sunulmaktadır. Bu tablodan görüldüğü üzere k_1 değerleri göstermektedir ki, adsorpsiyon etkisi değişik başlangıç boya

konsantrasyonları arasında en güçlü şekilde 25 mg/L konsantrasyonunda kendini göstermektedir. Buna karşın en düşük k_1 ise 100 mg/L'de gözlenmektedir. Bu nedenle 25 mg/L boya konsantrasyonu Langmuir – Hinshelwood izotermine daha fazla uyum sağlamaktadır. k_2 değerleri için ise en yüksek değer 100 mg/L'de ve en düşük değeri 25 mg/L'de olduğu tespit edilmiştir. Bu doğrultuda, $k_1 = 25 > 50 > 150 > 75 > 100$ ve $k_2 = 100 > 75 > 150 > 50 > 25$ belirlenmiş olup k_1 ve k_2 katsayıları arasında ters ilişki olduğu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 6.1. Değişik Başlangıç Boya Konsantrasyonlarında Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları

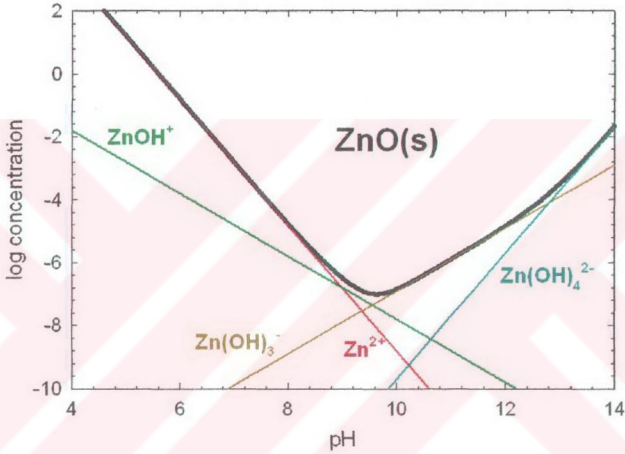
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	k_1 (Adsorpsiyon Katsayısı, Lmg^{-1})	k_2 (Kinetik Hız Sabiti, $\text{mgL}^{-1}\text{dk}^{-1}$)	R^2
25	0.129	0.973	0.989
50	0.007	6.38	0.994
75	0.0033	7.40	0.997
100	0.00074	17.58	0.997
150	0.0023	6.44	0.999

6.1.4. Ortam pH'ı

Ortamin pH'ının fotokatalitik oksidasyona etkisini saptamak amacıyla optimum 1.5 g/L ZnO/UV-A ve sabit 50 mg/L boya konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Aydınlatma yapılmadan ve katalizör eklenmeden önce pH, istenen pH'a ayarlanarak deneylere başlanmıştır. Literatürde belirtildiği üzere [53, 64] ZnO'nun pH=5'in altında çözünürlük etkisinin artması nedeniyle bu pH'dan başlanarak daha yüksek değerlerde giderim çalışması yapılmıştır.

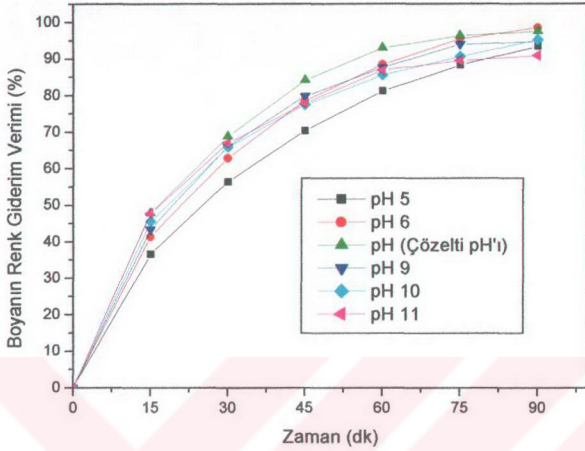
ZnO gibi metal oksit yüzeylerindeki asit – baz dengesi fotokatalitik reaksiyonlar üzerinde etkili olmaktadır. ZnO için sıfır nokta şarjı 9.0'dır ve bu değer üzerinde ZnO yüzeyi adsorplanan OH^- iyonlarının yüzeydeki miktarının

artması $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşum miktarını artırmaktadır. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ise fotokatalitik oksidasyonda rol alan en temel türlerden bir tanesidir. Fakat bunun yanında boyar madde molekülleri ZnO yüzeyinde OH^- iyonları ile adsorpsiyon için rekabete girmektedirler. Dolayısıyla pH=9'un ZnO yüzeyindeki etkisi nedeniyle OH^- iyonları ile boyar madde molekülleri arasındaki yüzey rekabet dengesi değişmektedir [53]. Şekil 6.13'de ZnO çözünürlüğünün pH'ya göre değişimi görülmektedir.

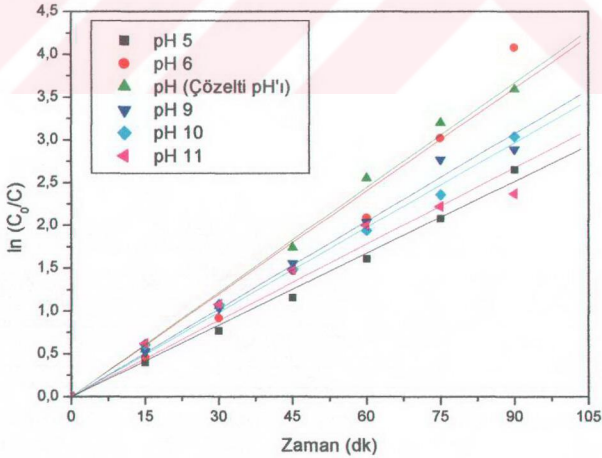


Şekil 6.13. pH'ın Bir Fonksiyonu Olarak ZnO İle Dengeye Çözünmüş Zn Türlerinin Konsantrasyonları [71]

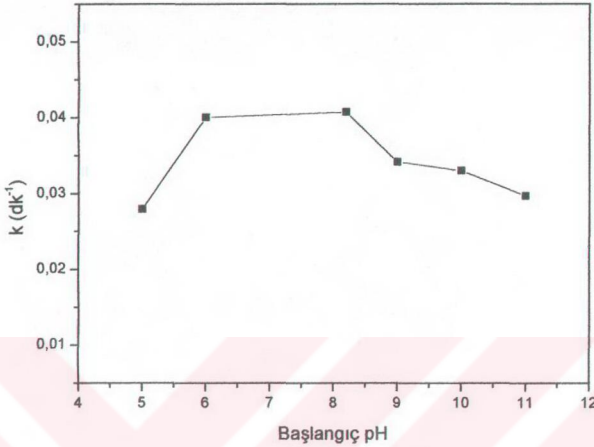
Şekil 6.14'de ortam pH'sının fotokatalitik oksidasyona etkisi, şekil 6.15'de değişik pH'ların 1. derece hız doğruları ve şekil 6.16'da ise ortam pH'ı ile hız sabiti arasındaki ilişki verilmektedir. Deney sonuçlarının sunulduğu özellikle şekil 6.14 ve şekil 6.16'dan görüldüğü gibi giderim etkisi pH=6'da artarak çözelti pH'sına (pH=8.2) kadar sabit kalmakta, pH=9'dan itibaren düşmektedir. Bu etkinin nedeni ise yukarıda yapılan açıklamaya bağlanabilir.



Şekil 6.14. Ortam pH'sının Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi



Şekil 6.15. Değişik pH'ların 1. Derece Hız Doğruları

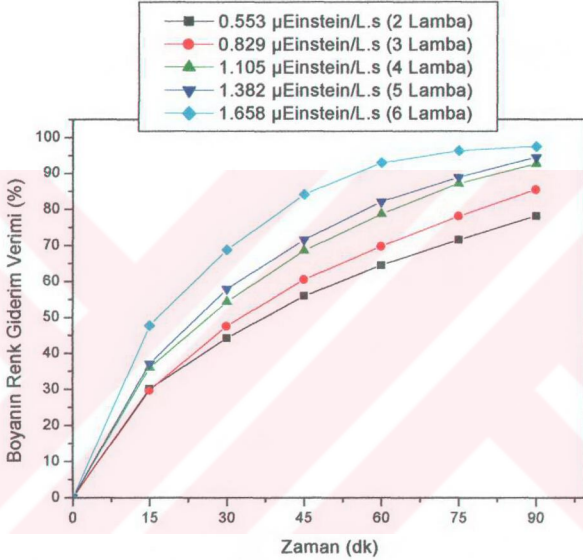


Şekil 6.16. Ortam pH'sının Hız Sabitine Etkisi

6.1.5. Işık Şiddeti

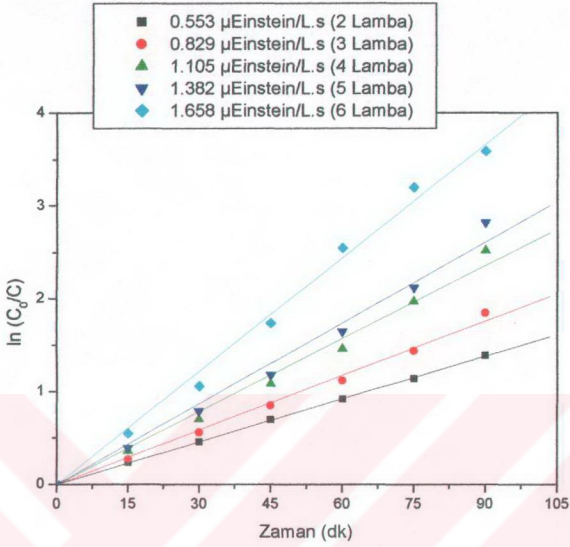
Boyar maddelerin fotokatalitik oksidasyonla degradasyona uğratılmasında yarı iletken fotokatalizörün etkisinin yanı sıra ışık ve ışığın şiddeti önemli faktörlerden biridir. Proses için yarı iletken fotokatalizör-ışık ikilisinin bir arada bulunması fotokatalitik degradasyonda gerçekleşen reaksiyonlar için gereklidir. Sabit boya konsantrasyonu 50 mg/L ve optimum 1.5 g ZnO/UV-A'da, lamba sayısı 2-6 arasında değişen ve sırasıyla $0.553 \cdot 10^{-6}$, $0.829 \cdot 10^{-6}$, $1.105 \cdot 10^{-6}$, $1.382 \cdot 10^{-6}$ ve $1.658 \cdot 10^{-6}$ Einstein/L.s 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 düzeninde lambalar karşılıklı gelecek şekilde yerleştirilerek aydınlatma yapılmıştır.

Şekil 6.17'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 gerçekleşmeyeceği sonucuna varılmaktadır.

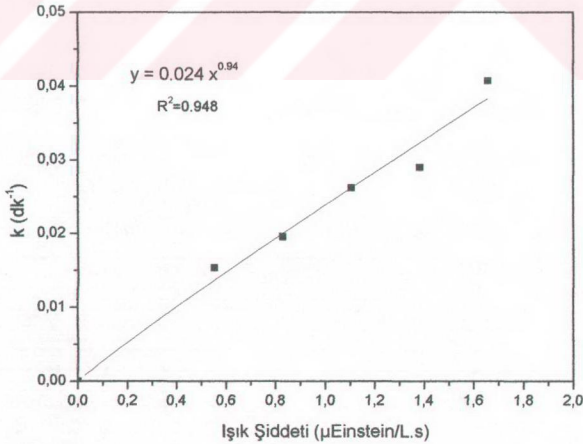


Şekil 6.17. Işık Şiddetinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

Şekil 6.18 ve 6.19'da sırasıyla ışık şiddetinin 1. derece hız doğruları ve ışık şiddetinin hız sabiti üzerine etkisi verilmektedir. Şekil 6.18'de ışık şiddetinin 1. derece hız doğrularına uyumlu olduğu görülmektedir. Bu çalışmada ışık şiddeti ile hız sabiti arasında $k \propto [I]^{0.94}$ olarak bir matematiksel ilişki bulunmuştur.



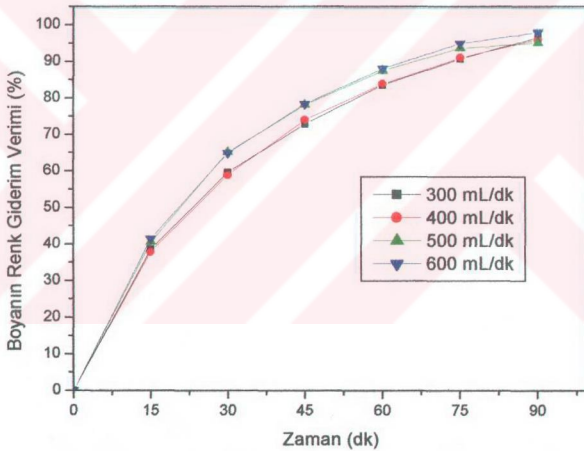
Şekil 6.18. Işık Şiddetinin 1. Derece Hız Doğruları



Şekil 6.19. Işık Şiddetinin Hız Sabitine Etkisi

6.1.6. Akış Debisi

Çalışmada optimum 1.5 g/L ZnO/UV-A ve sabit 50 mg/L boya konsantrasyonunda akış hızının fotokatalitik degradasyona etkisini saptamak amacıyla değişen akış debilerinde (300 – 600 mL/dk) deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.20'de akış debisinin fotokatalitik oksidasyona etkisi gösterilmektedir. Bu şekilde en yüksek renk giderim veriminin 600 mL/dk akış debisinde gözlenmesine rağmen 500 mL/dk'daki akış debisinin fotokatalitik renk giderim verimi üzerine etkisinin 600 mL/dk'da gözlenen değerlere yaklaşık olduğu görülmektedir. Bu doğrultuda proses için gerekli akış debisi optimum 500 mL/dk olarak seçilmiştir.

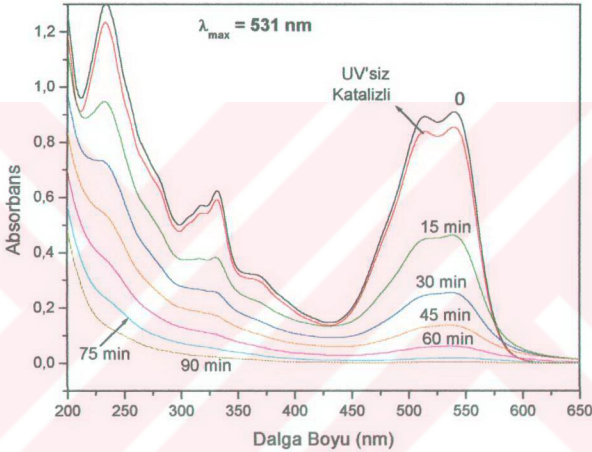


Şekil 6.20. Akış Debisinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

6.1.2. Fotokatalitik Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi

Fotokatalitik proseste fotokatalitik oksidasyonla boya çözeltisinde meydana gelen renk giderimindeki ara ürünlerin araştırılması amacıyla sabit 50 mg/L boya konsantrasyonu ve optimum 1.5 g/L ZnO/UV-A temel

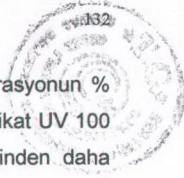
alınmıştır. Her 15 dk'da bir alınan numunelerin UV-VIS spektrofotometrede absorbens spektrum eğrileri çıkartılmıştır. Şekil 6.21'deki sonuçlar göstermektedir ki, sadece $\lambda_{\max} = 531\text{nm}$ 'de renk giderimi gerçekleşmeyip aynı zamanda 300 nm'nin altındaki absorbens değerlerinde mevcut ara ürünlerin de renk giderim veriminin gerçekleştiği ortaya çıkmaktadır. Bu doğrultuda fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle reaksiyonlarda ortaya çıkan ara ürünlerin gideriminin sağlanacağı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 6.21. Remazol Brilliant Red F3B'nin Fotokatalitik Oksidasyonun Absorbans Spektrumu

6.1.3. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon

Bölüm 6.1.2'deki sonuçların doğrulanması için çözeltinin TOC (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metodlara göre (Persülfat-Ultravioleto Oksidasyon Metodu [70]) ölçülmüş olup bulunan değerler aşağıdaki tablo 6.2'de sunulmaktadır. Kataliz tipi ve dalga boyu – kataliz konsantrasyonun % TOC verimleri sadece Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisi için araştırılmıştır.



Tablo 6.2'de kataliz tipi ve dalga boyu – kataliz konsantrasyonun % TOC verimleri incelendiğinde 90 dk'lık süre sonunda, TiO_2 Hombikat UV 100 UV-C ve UV-A değerlerinin TiO_2 P-25 UV-C/UV-A değerlerinden daha yüksek TOC verimine sahip olduğu; TiO_2 P-25'in UV-C lamba tipinde UV-A lambasına göre TOC veriminin daha yüksek olduğu; ZnO 'nun UV-A lamba tipinde gösterdiği TOC verimin ZnO UV-C'den daha yüksek değerde olduğu ve aynı zamanda iki fotokatalizörün iki dalga boyunda gösterdikleri TOC verimlerinden de daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir.



Tablo 6.2. Kataliz Tipi ve Dalga Boyu – Kataliz Konsantrasyonu % TOC Verimleri

Biyar Madde		Kataliz Tipi ve Dalga Boyu % TOC Verimleri (1.5 g/L Katalizör Konsantrasyonu)						Kataliz Konsantrasyonu % TOC Verimleri (ZnO/UV-A)				
	Zaman (dk)	TiO ₂ Hombikat (UV-C)	TiO ₂ Hombikat (UV-A)	TiO ₂ (P-25) (UV-C)	TiO ₂ (P-25) (UV-A)	ZnO (UV-C)	ZnO (UV-A)	1.0 g/L	1.5 g/L	2.0 g/L	2.5 g/L	3.0 g/L
Remazol Brilliant Red F3B Boya Çözeltilisi (50 mg/L)	45	23.32	31.05	20.41	13.56	4.74	27.48	21.65	27.48	45.73	27.79	17.65
	90	39.14	48.69	32.65	24.52	11.49	57.25	42.23	57.25	64.90	60.82	57.37

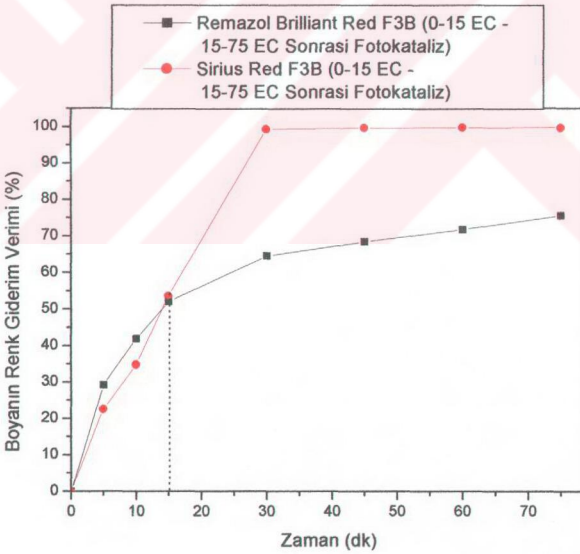
6.2. Elektrokoagülasyon – Fotokatalitik Oksidasyondan Oluşan Seri Arıtım Sistemi

Çalışmanın bu aşamasında EC – PO'den oluşan seri arıtım sisteminin Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B boya çözeltileri üzerine etkileri araştırılmıştır. Birincil proses olarak EC prosesinde, her biri 72.25 cm^2 yüzey alana sahip 6 anot ve 6 katot olmak üzere 12 adet toplam 433.5 cm^2 aktif yüzey alanına sahip Al elektrot kullanılarak 200 mg/L boya konsantrasyonunda 1.5 L Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B boya çözeltilerinin renk giderim deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler 15 dk'lık sürede gerçekleştirilmiş olup güç kaynağı ile sabit 30 V 'ta ve çözelti pH'sında çalışılmıştır. Çalışmanın ikincil prosesi PO'da ise, elektrokoagülasyon prosesi ile degradasyona uğratılan her iki boya çözeltisinin filtrasyon ile ayrılan 1 L 'lik miktarı optimum olarak belirlenen 1.5 g/L ZnO/UV-A 'da 60 dk'lık fotokatalitik degradasyona tabi tutulmuştur.

EC – PO'dan oluşan seri arıtım sisteminin çalışılan iki boyanın renk giderim verimi üzerine etkisi şekil 6.22'de gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi 15 dk'lık birincil proses EC'de reaktif azo boya Remazol Brilliant Red F3B'nin renk giderim veriminin (%52.02) asit azo boya Sirius Red F3B'nin renk giderim verimine (%53.59) yaklaşık bir değer gösterdiği gözlenmektedir. Buradan hareketle elektrokoagülasyonun reaktif tip mono azo boya ve asit tip tetra azo boya üzerinde yaklaşık renk giderim verimleri sağladığı sonucu çıkmaktadır. Bu nedenle elektrokoagülasyonun her iki boyanın renk giderim verimi üzerine etkisi birbirine yakın değerler göstermektedir.

EC'deki ortalama akım yoğunluğu Remazol Brilliant Red F3B için 1.79 mA/cm^2 ve Sirius Red F3B için 1.26 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir. Ayrıca Al^{+3} 'ün boya çözeltilerindeki girişimini ve miktarını saptamak amacıyla Al^{+3} analizi (standart metodlara göre Eriochrome Cyanine R Metodu [70]) yapılmıştır. 15 dk'lık işlem sonrasında yapılan analizde her iki boya çözeltisinde 8 mg/L Al^{+3} saptanmıştır.

Çalışmanın diğer aşaması ikincil proses PO'da ise, şekil 6.22'den görüldüğü üzere, her iki boyanın 15 dk'lık elektrokoagülasyon renk giderim veriminin birbirine yakın değerler göstermesine rağmen EC sonrası 60 dk'lık fotokatalitik oksidasyon süreci ile beraber boyaların renk giderim verimleri değişiklik göstermektedir. Ayrıca bölüm 6.1.1'de de açıklandığı gibi Remazol Brilliant Red F3B'ye göre Sirius Red F3B'nin kataliz yüzeyindeki adsorpsiyon etkisinin oldukça yüksek olduğu şekilden görülmektedir. Bu prosesle birlikte her iki proses sonunda renk giderim verimleri Remazol Brilliant Red F3B için %75.63 iken Sirius Red F3B için %99.71'e ulaşılmıştır. Bu doğrultuda boyaların kimyasal yapılarına bağlı olarak seri arıtım sisteminin farklı renk giderim verimlerine karşın farklı yapıdaki her iki boya EC – PO seri arıtım sistemi ile büyük ölçüde degrade edilerek yüksek renk giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 6.22. Elektrokoagülasyon – Fotokatalitik Oksidasyondan Oluşan Seri Arıtım Sisteminin Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi

6.3. Fotokatalitik Oksidasyon – Elektrokoagülasyondan Oluşan Seri Arıtım Sistemi

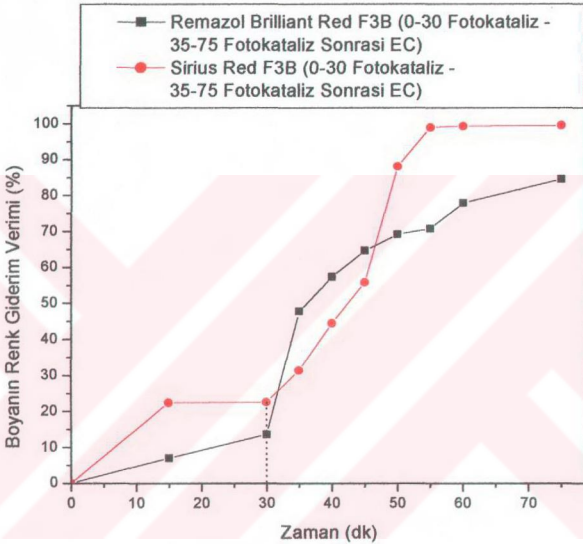


Çalışmanın bu aşamasında ise, birinci seri artım sisteminin proseslerinin yeri değiştirilerek önce 30 dk'lık PO sonra 45 dk'lık EC prosesi uygulanarak PO – EC'den oluşan seri arıtım sisteminin Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B çözeltilerinin renk giderimleri üzerine etkileri incelenmiştir. Birincil proses PO'da 200 mg/L boya konsantrasyonunda 1.5 L her iki boya çözeltisi ve optimum 1.5 g/L ZnO/UV-A kullanılarak fotokatalitik degradasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra boya çözeltileri filtrasyona tabi tutularak kataliz çözeltilerden ayrılmış ve kalan çözeltilere birinci arıtım sistemindeki şartlarda ikincil proses EC uygulanmıştır.

PO – EC'den oluşan seri arıtım sisteminin iki boya üzerinde gösterdiği renk giderim verimleri şekil 6.23'de sunulmaktadır. Bu şekilden gözlemlendiği üzere, 30 dk'lık birincil proses PO'da Remazol Brilliant Red F3B'nin renk giderim veriminin (%13.65) Sirius Red F3B'nin renk giderim verimine (%22.59) göre düşük olduğu gözlenmektedir. Bu doğrultuda PO'nun reaktif tip mono azo boyadan daha yüksek asit tip tetra azo boya üzerinde renk giderim verimi sağladığı ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle fotokatalitik oksidasyonun boyaların renk giderim verimi üzerindeki etkisi işlem süresine bağlı olarak hem boya tipine hem de boyanın içerdiği azo sayısına göre farklılaşmaktadır.

Çalışmanın diğer aşaması ikincil proses EC'de ise, şekil 6.23'den görüldüğü üzere, her iki boyanın 30 dk'lık fotokatalitik oksidasyon renk giderim veriminin farklı olması nedeniyle PO sonrası 45 dk'lık EC renk giderim verimleri de farklılık göstermektedir. Bu prosesle birlikte PO – EC seri arıtım sonunda renk giderim verimleri Remazol Brilliant Red F3B için %84.54 iken Sirius Red F3B için %99.55'e ulaşılmıştır. EC'deki ortalama akım yoğunluğu ise, Remazol Brilliant Red F3B için 1.37 mA/cm² ve Sirius Red F3B için 0.88 mA/cm² olarak belirlenmiştir. Buradan hareketle birincil proses fotokatalitik oksidasyonun ikincil proses olan elektrokoagülasyon üzerine önemli bir etki

oluşturduğu ve boyaların kimyasal yapılarının farklı olması nedeniyle farklı renk giderim verimleri elde edildiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Boyaların kimyasal yapılarına bağlı olarak seri arıtım sisteminin proselerinde farklı renk giderim verimleri elde edilmesine karşın farklı yapıdaki her iki boya PO – EC seri arıtım sistemiyle büyük ölçüde degrade edilerek yüksek renk giderim verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 6.23. Fotokatalitik Oksidasyon – Elektrokoagülasyondan Oluşan Seri Arıtım Sisteminin Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi

6.4. EC – PO ve PO – EC Seri Arıtım Sistemlerinde Mineralizasyon

Boyar madde çözeltilerinin EC – PO ve PO – EC seri arıtım sistemlerinde oluşan mineralizasyonu belirlemek için TOC değerleri standart metodlara göre (Persülfat–Ultraviolet Oksidasyon Metodu [70]) ölçülmüştür. Tablo 6.3’de Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B boya çözeltileri

için EC – PO ve PO – EC seri artım sistemlerinde prosesler sonrası oluşan %TOC verimleri sunulmaktadır.

Tablo 6.3'den görüldüğü üzere, Remazol Brilliant Red F3B için EC – PO seri artım sisteminin birincil prosesi EC'de gösterdiği TOC verimin PO – EC seri artım sisteminin birincil prosesi olan PO'daki veriminden daha yüksek olduğu; buna karşın her iki prosesin ikincil prosesleri için bulunan değerlerin yaklaşık değerler sağladığı ortaya çıkmaktadır. Buradan ilk sistem için birincil proses olarak EC'nin TOC verimi açısından doğru seçim olduğu; ikinci sistem için birincil proses fotokatalizin düşük veriminin ikincil prosesle büyük ölçüde giderildiği sonucuna varılmaktadır.

Sirius Red F3B için EC – PO seri artım sisteminin birincil prosesi EC'deki TOC verimin PO – EC seri artım sisteminin birincil prosesi PO'da gösterdiği veriminden çok daha yüksek olmasına karşılık, PO – EC seri artım sisteminin ikincil prosesi fotokataliz sonrası EC'de sağladığı TOC veriminin diğer sistemin ikincil prosesi EC sonrası PO'daki veriminden yüksek değerler saptandığı görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda, bu boya için ilk sistem için birincil proses olarak EC'nin doğru adım olduğu; ikinci sistem için birincil proses PO'nun düşük TOC veriminin ikincil prosesle oldukça büyük ölçüde giderildiği ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca her iki boyar madde iki sistem için değerlendirildiğinde, EC – PO seri artım sisteminin birincil prosesi EC'de Sirius Red F3B'nin Remazol Brilliant Red F3B'den daha yüksek TOC verim sağladığı ve bu verim farklığının ikincil proseste de sürdüğü görülmektedir. Her iki boyanın PO – EC seri artım sisteminin PO prosesinde düşük TOC verimleri gösterdiği; buna karşılık aynı sistemin ikincil prosesinde Sirius Red F3B'deki verimin Remazol Brilliant Red F3B'dekinden daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu doğrultuda, boyar maddenin kimyasal yapısına ve özelliklerine göre her iki artım sisteminin birincil proseslerindeki farklılığın ikincil proseste de devam ettiği ve bu iki farklı seri artım sisteminin değişik kimyasal yapıları boyalarda farklı etkiler gösterdiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 6.3. EC – PO ve PO – EC Seri Arıtım Sistemlerinin % TOC Verimleri

Boyar Madde		EC – PO Seri Arıtım Sisteminin % TOC Verimleri		PO – EC Seri Arıtım Sisteminin % TOC Verimleri	
	Zaman (dk)	EC Prosesi	EC Sonrası Fotokataliz Prosesi	Fotokataliz Prosesi	Fotokataliz Sonrası EC Prosesi
Remazol Brilliant Red F3B Boya Çözeltisi (200 mg/L)	15	16.85	-	-	-
	30	-	-	3.51	-
	60	-	-	-	44.30
	75	-	49.07	-	52.19
Sirius Red F3B Boya Çözeltisi (200 mg/L)	15	52.91	-	-	-
	30	-	-	9.52	-
	60	-	-	-	88.29
	75	-	83.42	-	90.71

7. SONUÇ ve ÖNERİLER

➤ Fotokatalitik oksidasyon prosesinde optimum katalizör ve lamba tipinin belirlenmesinde, kullanılan iki farklı TiO_2 , P-25 ve Hombikat UV 100 ve ZnO yarı iletken fotokatalizörler her iki farklı dalga boyunda (UV-A ve UV-C) yapılan deneylerde Remazol Brilliant Red F3B için ZnO/UV-A'da en yüksek renk giderim verimlerine ulaşıldığı, Sirius Red F3B için ise ZnO/UV-A yanı sıra TiO_2 P-25/UV-C'de de en yüksek renk giderim verimlerin elde edildiği tespit edilmiştir. Bu doğrultuda Remazol Brilliant Red F3B ve Sirius Red F3B için deneyler optimum olarak belirlenen ZnO/UV-A'da sürdürülmüştür. Ayrıca yapılan kinetik çalışmada Remazol Brilliant Red F3B için farklı katalizörlerin 1. derece hız doğrularına uyumlu olduğu; buna karşılık Sirius Red F3B için katalizörlerin boya üzerindeki adsorpsiyon etkisi yüzünden diğer boyada olduğu gibi istenilen bir uyum göstermediği belirlenmiştir.

➤ Deneyler sonucunda, kataliz miktarı arttıkça renk giderim veriminin de arttığı; buna karşın artan katalizör miktarının sisteme gelen UV ışığının sisteme girmesini güçleştirdiği ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyinin küçülerek oksidasyon hızını azalttığı belirlenmiştir. Bu doğrultuda optimum katalizör miktarı 1.5 g/L olarak saptanmış olup tüm fotokatalitik oksidasyon deneylerinde bu belirlenen katalizör konsantrasyonu kullanılmıştır. Farklı katalizör konsantrasyonlarının 1. derece hız modeline uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ZnO katalizör konsantrasyonu ile hız sabiti arasında $k \propto [\text{ZnO}]^{0.52}$ olarak bir matematiksel ilişki saptanmıştır.

➤ Ters orantılı olarak boya konsantrasyonu arttıkça boyar maddenin renk giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Bu doğrultuda artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik renk giderim verimini azaltmaktadır. Yapılan kinetik çalışmada ise 50–150 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında 1. derece hız doğrularına uyumlu olduğu; 25 mg/L boya konsantrasyonunda ise hız doğrusundan



sapmalar gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada başlangıç boya konsantrasyonu ile hız sabiti arasında $k \propto [C_0]^{-1.15}$ 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 25 mg/L'de, en zayıf adsorpsiyon etkisinin ise 100 mg/L'de gösterdiği bulunmuştur. Bu nedenle 25 mg/L, L – H izotermine daha fazla uyum sağlamaktadır. Buna karşın k_2 değerleri için en küçük değer 25 mg/L'de ve en yüksek değerin 100 mg/L'de olduğu bulunmuştur. Bu doğrultuda, $k_1 = 25 > 50 > 150 > 75 > 100$ ve $k_2 = 100 > 75 > 150 > 50 > 25$ belirlenmiş olup k_1 ve k_2 katsayıları arasında ters ilişki olduğu saptanmıştır.

➤ Deneylerden, renk giderim etkisinin pH=6'da artarak çözelti pH'sına (pH=8.2) kadar sabit kaldığı, pH=9'dan itibaren düştüğü tespit edilmiştir. ZnO için sıfır nokta şarjı 9.0'dır ve bu değer üzerinde ZnO yüzeyinde adsorplanan OH^- iyonlarının yüzeydeki miktarının artması $\cdot OH$ radikallerinin oluşum miktarını artırmaktadır. Fakat bunun yanında boyar madde molekülleri ZnO yüzeyinde OH^- iyonları ile adsorpsiyon için rekabete girmektedirler. Dolayısıyla pH=9'un ZnO yüzeyindeki etkisi nedeniyle OH^- iyonları ile boyar madde molekülleri arasındaki yüzey rekabet dengesi değişmektedir. Değişik pH değerlerinde kinetik modelin 1. derece hız modeline uyumlu olduğu bulunmuştur.

➤ Lamba sayısına paralel olarak artan ışık şiddeti ile renk giderim veriminin doğru orantılı olarak arttığı, bu doğrultuda renk giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların aydınlatma olmadan ışıksız ortamda gerçekleşemeyeceği belirlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmada ise ışık şiddetinin 1. derece hız doğrularına uyum gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca bu çalışmada ışık şiddeti ile hız sabiti arasında $k \propto [I]^{0.94}$ olarak bir matematiksel ilişki bulunmuştur.

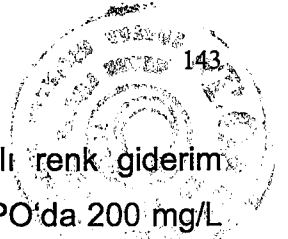


➤ Artan akış debisine bağlı olarak renk giderim veriminin de arttığı ve optimum akış debisi 500 mL/dk olarak belirlenmiştir.

➤ Sonuç olarak fotokatalitik oksidasyon prosesinde, optimum şartlarda 90 dk'da 50 mg/L Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisinin renk giderim veriminin %97.50 ve aynı sürede 50 mg/L Sirius Red F3B boya çözeltisinin optimumum ZnO/UV-A'da renk giderim veriminin %96.28 ve TiO₂ P-25/UV-C'de renk giderim veriminin %95.61 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca TOC analizi ile boyar maddelerdeki mineralizasyon araştırmasında ise, optimum şartlarda 90 dk'lık süre sonunda 50 mg/L Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisinin TOC veriminin TiO₂ Hombikat UV 100/UV-A'da %48.69, TiO₂ P-25/UV-C'de %32.65 ve ZnO/UV-A'da %57.25; kataliz konsantrasyonunda ise aynı süre için (ZnO/UV-A) optimum olarak belirlenen 1.5 g/L'de %57.25 ve en yüksek değerin ise 2.0 g/L'de %64.90 olduğu ve artan katalizör miktarıyla TOC verimlerinde bir artış ve belli bir değerden sonra azalma gerçekleştiği bulunmuştur.

➤ EC – PO seri arıtım sisteminde birincil proses olarak elektrokoagülasyonda her iki boya için yakın değerlerde renk giderim verimlerine karşın fotokatalitik oksidasyonda ise boyaların farklı kimyasal yapılarından dolayı farklı renk giderim verimleri bulunmuştur. Bu doğrultuda 15 dk'lık EC'de 200 mg/L boya çözeltilerinde Remazol Brilliant Red F3B'nin renginin %52.02'si ve Sirius Red F3B'nin renginin %53.59'u; ikincil proses EC sonrası 60 dk'lık PO'da Remazol Brilliant Red F3B'nin renginin %75.63'ü ve Sirius Red F3B'nin renginin %99.71'i giderilmiştir. EC – PO seri arıtım sisteminde % TOC verimleri ise, Remazol Brilliant Red F3B için EC prosesinde 16.85 ve PO prosesinde 49.07; Sirius Red F3B için EC'de 52.91 ve PO'da 83.42 olarak tespit edilmiştir.

➤ PO – EC seri arıtım sisteminde yapılan çalışmada ise, birincil proses PO'da Remazol Brilliant Red F3B'den Sirius Red F3B'de daha yüksek renk giderim verimlerinin elde edildiği ve ikincil proses EC'de de bu verimler arasındaki farklılığın devam ettiği görülmüştür. Bu yüzden birincil proses PO'nun ikincil proses olan EC üzerine önemli bir etki oluşturduğu ve



boyaların kimyasal yapılarının farklı olması nedeniyle farklı renk giderim verimleri elde edildiği tespit edilmiştir. Bu değerler 30 dk 'lık PO'da 200 mg/L boya çözeltilerinde Remazol Brilliant Red F3B için %13.65 ve Sirius Red F3B için %22.59 renk giderim verimleri; ikincil proses PO sonrası 45 dk'lık EC'de Remazol Brilliant Red F3B için %84.54 ve Sirius Red F3B için %99.55 renk giderim verimleri saptanmıştır. Bu sistem için % TOC verimleri ise, Remazol Brilliant Red F3B için PO'da 3.51 ve EC'de 52.19; Sirius Red F3B için EC – 9.52 ve PO – 90.71 olarak belirlenmiştir.

➤ Sonuç olarak, her iki seri arıtım sistemi için boyaların kimyasal yapılarına bağlı olarak farklı renk giderim verimleri elde edilmesine karşın her iki boya da seri arıtımla büyük ölçüde degrade edilerek yüksek renk giderim verimleri elde edildiği görülmüştür.

Öneriler

➤ Farklı kimyasal yapılara sahip boyar maddelerin sulu çözeltileri değişik konsantrasyonlarda kullanılarak hem fotokatalitik oksidasyon prosesinin hem de EC – PO ve PO – EC seri arıtım sistemlerinin değişik deney sürelerinde renk giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.

➤ Değişik tipteki boyaları içeren farklı karakteristeki tekstil atıksularının EC – PO ve PO – EC seri arıtım sistemleri ile renk giderim verimlerinin incelenerek oluşan farklılıkların nedenlerinin ortaya konulması.

➤ Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyonun parametrelerinin ve uygulaması yapılan seri arıtım sistemlerinin renk giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi.

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

➤ Farklı kimyasal yapıya sahip boya karışımlarından oluşan boya çözeltilerinin hem fotokatalitik oksidasyon parametreleri hem de EC – PO ve PO – EC seri arıtım sistemleri ile renk giderim verimlerinin incelenerek oluşan farklılıkların nedenlerinin ortaya konulması.

➤ Fotokatalitik oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak boyar maddelerin renk giderim verimlerinin araştırılması.

➤ Hem fotokatalitik oksidasyon parametreleri için hem de seri arıtım sistemleri için mineralizasyon çalışmasının TOC yanında COD ile izlenip her iki analiz metodunun karşılaştırılarak değerlendirilmesi.

➤ Elektrokoagülasyon prosesinde farklı dalga boylarında lambalar kullanılarak boyaların renk giderim verimleri üzerine etkinliğinin incelenmesi.

➤ Elektrokoagülasyon prosesinde Al elektrotlar yerine Fe gibi değişik elektrotlar kullanılarak boyaların renk giderim verimlerinin incelenmesi; bu elektrotlarla seri arıtım sisteminin verim değerlendirmesinin yapılarak sistemin fizibilitesinin araştırılması.



KAYNAKLAR

- [1] Ince, N.H., Tezcanlı, G., Treatability of Textile Dyebath Effluents by Advanced Oxidation: Preparation for Reuse, Fourth International Symposium on Waste Manengment Problems in Agro-Industries, Istanbul, 113-120, (1998)
- [2] Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lin, M.C., Chien, S.F., Sun, H.F., Hsieh, M.F., Adsorption of Acid Dye onto Activated Carbons Prepared from Agricultural Waste Bagasse by $ZnCl_2$ Activation, Chemosphere, 45, 51-58, (2001)
- [3] Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., Herrmann, J.M., Photocatalytic Degradation of the Alimentary Azo Dye Amaranth Mineralization of the Azo Group to Nitrogen, Applied Catalysis B: Environmental, 51, 183-194, (2004)
- [4] ISO 14001, October, (1996)
- [5] 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 TiO_2 , Solar Energy Materials & Solar Cells, 77, 65-82, (2003)
- [6] Fung, P.C., Huang, Q., Tsui, S.M., Poon, C.S., Treatability Study of Organic and Colour Removal in Desizing/Dyeing Waste Water by UV/US System Combined with Hydrogen Peroxide, Fourth International Symposium on Waste Manengment Problems in Agro-Industries, Istanbul, 37-44, (1998)
- [7] Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials B114, 199-210, (2004)
- [8] <http://stainsfile.info/Stainsfile/dyes/dyecolor.htm>
- [9] Şentürk, E., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2004)
- [10] Buckley, C.A., Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents, Water Science and Technology, V.25, n.10. (1992)

- [11] Gezerger Asma, S., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (1998).
- [12] Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, I.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1978)
- [13] Özgürses, M.T., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2003).
- [14] 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)
- [15] Pala, A., Tekstil Atıksularının İstatiksel Karakterizasyonu ve Kaynakta Giderim Çalışmaları, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 17-27, (1998)
- [16] Sarıoğlu, M., Dean, C., Tekstil Atıksularından Renk Giderimi İçin UASB (Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 37-42, (1998)
- [17] Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul, (1996)
- [18] Lin, S.H. and Peng, C.F., Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, Water Res., 28, 277-282, (1994)
- [19] Chung, K.T., Stevens, S.E., Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganism and Helminths, Environ. Toxicol. Chem., 12, 2121-2132, (1993)
- [20] Toröz, İ., Altay, A., Turan, M., Kinacı, C., Demir, A., İstanbul'da Tekstil Endüstrisinin Atıksu Miktar ve Özellik Yönünden Değerlendirilmesi, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 29-35, (1998)
- [21] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet – Processing Industry: Review of Emerging Technologies, J. Chem. Technol. Biotechnol., 72, 289-302, (1998)
- [22] Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Indigoid Dye: A Case Study of Acid Blue 74 (AB74), J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 141, 47-56, (2001)

- [23] Slokar, Y.M. and Marechal, A.M.L., *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356, (1998)
- [24] Başıbüyük, M., Yüceer A. ve Yılmaz, T., *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 82-86, (1998)
- [25] Takımcı, F., *Yük. Lis. Tezi*, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, (1996)
- [26] Meshko, V., Markorska, L., Mincheva, M., Rodrigues A. E., *Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite*, *Water Res.*, 35 (14), 3357-3366, (2001)
- [27] İnce, O., *İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, S. 109-118, İstanbul, (1990)
- [28] Kural, E., *Yük. Lis. Tezi*, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, (2000)
- [29] Yalçın, F., *Yük. Lis. Tezi*, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, (1998)
- [30] Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G.A., *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37, (1995)
- [31] Kang, S.F. and Chang, H.M., *Water Science and Technology*, 36(12), 215-222, (1997)
- [32] Sewekow, U., *Melli and Textilberichte*, 74, 153-156, (1993)
- [33] Külünk, A., *Yük. Lis. Tezi*, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, (2000)
- [34] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., *Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery*, *Catalysis Today*, 53, 51-59, (1999)
- [35] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., *Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları*, Sayı No:35, Erzurum, (1994)
- [36] Tünay, O., Kabdasli, I., Eremktar, G. and Orhon, D., *Water Science and Tecnology* 34 (11), 9-16, (1996)
- [37] Serpone, N., *Photocatalysis*, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Tech.*, John Wiley & Sons, Web Edition, (2005)
- [38] 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)

- [39] 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)
- [40] Standfford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V., Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and Related Model Compounds, *HCR Advanced-Education Rev., Het. Chem. Rev.*, 3, 77-104, (1996)
- [41] Lisenbigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95, 735-758, (1995)
- [42] Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, *Catalysis Today*, 53, 115-129, (1999)
- [43] Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH Publishers, Weinheim, Germany, (1991)
- [44] Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., Microbial Decolorization of Textile-Dye-Containing Effluents: A Review, *Bioresour. Technol.*, 58, 217-227, (1996)
- [45] Swamy, J., Ramsay, J.A., The Evaluation of White Rot Fungi in the Decoloration of Textile Dyes, *Enzyme Microb. Technol.*, 24, 130-137, (1999)
- [46] Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostall, K.A., Fate of Water Soluble Azo Dyes in the Activated Sludge Process, *Chemosphere*, 22, 107-119, (1991)
- [47] Field, J.A., De Jong, E., Feijoo-Costa, G., De Bont, J.A.M., Screening for Ligninolytic Fungi Applicable to The Biodegradation of Xenobiotics. *Trends Biotechnol.*, 11, 44- 49, (1993)
- [48] Sanromán, M.A., Pazos, M., Ricart, M.T., Cameselle, C., Electrochemical Decolourisation of Structurally Different Dyes, *Chemosphere*, 57, 233-239, (2004)

- [49] Saichek, R.E., Reddy, K.R., Effect of pH at the Anode for the Electrokinetic Removal of Phenanthrene from Kaolin Soil, *Chemosphere*, 51, 273-287, (2003)
- [50] Rodger, J.D., Bunce, N.J., Electrochemical Treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene and Related Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 406-410, (2001)
- [51] Wang, A., Qu, J., Liu, H., Ge, J., Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Aqueous Solution by Electrokinetic and Electrooxidation Process, *Chemosphere*, 55, 1189-1196, (2004)
- [52] Hoigné, J., Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozone and Advanced Oxidation Processes, in: J. Hrubec (Ed), *The Handbook of Environ. Chem.*, Vol. 5, Part C, Quality and Treat. of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg, (1998)
- [53] 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)
- [54] Akyol, A., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2004)
- [55] Poullos, I., Tsachpinis, I., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 349-357, (1999)
- [56] Qu, P., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., TiO_2 - Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous TiO_2 Colloidal Solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129, 257- 268, (1998)
- [57] Lakshmi, S., Renganathan, R., Fujita, S., Study on TiO_2 - Mediated Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 88, 163-167, (1995)
- [58] Vinodgopal, K., Wynkoop, D.E., Kamat, P.V., Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye Acid Orange 7 on TiO_2 Particles Using Visible Light, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1660-1666, (1996)
- [59] Tang, W.Z., Zhang, Z., An, H., Quintana, M.O., Torres, D.F., TiO_2 /UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions, *Environ. Technol.*, 18, 1-12, (1997)

- [60] Shourong, Z., Quingguo, H., Jun, Z., Bingkun, W., A Study on Dye Photoremoval in TiO_2 Suspension Solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108, 235-238, (1997)
- [61] Naskar, S., Pillay, S.A., Chanda, M., Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in Aqueous Solutions with TiO_2 Nanoparticles Immobilized on Foamed Polyethylene Sheet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 113, 257-264, (1998)
- [62] Villaseñor, J., Mansilla, H., Effect of Temperature on Kraft Black Liquor Degradation by ZnO – Photoassisted Catalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 93, 205-209, (1996)
- [63] Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A., UV/Visible Spectroscopic Studies of the Effects of Common Salt and Urea upon Reactive Dye Solutions, *Dyes and Pigments* 41, 137-142, (1999)
- [64] Akyol, A., Yatmaz, H.C., Bayramoğlu, M., Photocatalytic Decolorization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions, *Applied Catalysis B: Environ.*, 54, 19-24, (2004)
- [65] Rajeshwar, K., Ibañez, J.G., Swain, G.M., Electrochemistry and Environment, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 1077-1091, (1994)
- [66] Chen, G., Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41, (2004)
- [67] Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., Gjessing, E.T., Electrocoagulation of Potable Water, *Water Res.*, 18, 1355-1360, (1984)
- [68] Bechtold, T., Burtcher, E., Turcanu, A., Cathodic Decolourisation of Textile Waste Water Containing Reactive Dyes Using a Multi-Cathode Electrolyser, *Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 303-311, (2001)
- [69] Şinin tezi., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2005)
- [70] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th, (1995)
- [71] Kehew, A.E., Applied Chemical Hydrogeology; Prentice Hall: Chapter 4, New York, (2001)



ÖZGEÇMİŞ

17 Aralık 1977 yılında Erzurum'da doğdu. İlkokulu Erzurum'da, ortaokul ve liseyi Susurluk'ta tamamladı. 1995 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 1999 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Bir süre Balıkesir'de özel bir firmada ÇED koordinatörü olarak çalıştı. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya başladı. Halen bu bölümde yüksek lisans öğrenimine (bitirme aşamasında) devam etmektedir.

