

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

HİBRİT MEMBRAN FOTOKATALİTİK REAKTÖR
KULLANILARAK TEKSTİL VE AĞAÇ İŞLEME
ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITILMASININ
ARAŞTIRILMASI

NURDAN DORUK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GEBZE
2013

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

HİBRİT MEMBRAN FOTOKATALİTİK REAKTÖR
KULLANILARAK TEKSTİL VE AĞAÇ İŞLEME
ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITILMASININ
ARAŞTIRILMASI

NURDAN DORUK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ.DR. HÜSEYİN CENGİZ YATMAZ

GEBZE
2013



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/06/2013 tarih ve 2013/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/06/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nurdan DORUK' un tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. H. Cengiz YATMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Coşkun AYDINER

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, ileri atıksu arıtımı için ZnO veya TiO₂ katalizörleri içeren hibrit membran fotokatalitik reaktör (MFR) sistemi içine düz polietersülfon (PES) membran modülü daldırılmıştır. Tekstil ve ağaç endüstrisi atıksularının gideriminde kesikli ve sürekli deneyler yapılarak membran fotokatalitik reaktör performansı araştırılmıştır. MFR kullanılmadan başlangıçta kesikli deneyler yapılmış, katalizör tipi, katalizör yükü, ışık tipi, giriş atıksu karakteristiği gibi farklı işletme parametreleri değerlendirilmiştir. Uygun işletme parametreleri belirlendikten sonra membran fotokatalitik reaktör kullanılarak sürekli deneylere geçilmiştir. Her iki atıksu için 21 saat sürekli reaksiyon sonrası, %20-55 arasında KOİ giderimi ve yaklaşık %100 renk giderimine ulaşılmıştır. MFR prosesi sonrası UF membran çıkış tekstil ve ağaç endüstrisi sularının, KOİ'sini daha düşük seviyeye getirmek için klasik membran filtrasyon kullanılarak ters ozmoz (TO) deneyleri yapılmış ve KOİ'si 20 mg/L altına düşürülmüştür. MFR ile katalizör kaybı olmadan etkili bir şekilde renk ve organik maddelerin giderimi gerçekleştirilmiştir. Reaktörü işletirken toz olarak kullanılan katalizörü askıda tutmak büyük önem taşımaktadır. Aynı zamanda MFR sistemi ile membranın üzerindeki oluşan kirlilik de zamanla giderilmektedir. Sonuçlar çıkış sularının bu endüstrilerde proses suyu olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Tekstil Endüstrisi Atıksuyu; Ağaç İşleme Endüstrisi Atıksuyu; Fotokataliz; UF Filtrasyon; TiO₂; ZnO; Membran Fotokatalitik Reaktör; UVA; UVC.

SUMMARY

In this study, a flat polyethersulfone (PES) membrane module was submerged into a ZnO or TiO₂ based slurry photocatalytic reactor to form the hybrid membrane photocatalytic reactor (MPR) as an advanced wastewater treatment. The short and long term MPR performance was investigated for the degradation of textile and wood processing industry wastewater. The different operational parameters such as the catalyst type, catalyst loading, initial wastewater characteristic, light type and semiconductor powder type that affect the performance of the reactor were initially evaluated using batch system without membrane module. After the optimization of operating conditions, the long term studies were carried out by MPR. Nearly 100% color and 20-55% COD removal were achieved at 21 hours process reaction time for both wastewaters. Moreover, reverse osmosis (RO) experiments by dead end filtration were applied on MPR UF effluent for further COD removal and below 20 mg/L COD removal efficiency was obtained. In this reactor type, the catalyst can be reused effectively without much loss in color and organic matter degradation efficiency. The reactor operating conditions played a major role in keeping powder catalyst in suspension. Moreover MPR system prevented membrane fouling by photocatalytic process. The results indicated that the effluent water can be used as process water in the industry.

Key Words: Textile Industry Wastewater; Wood Processing Industry Wastewater; Photocatalysis; UF Filtration; TiO₂; ZnO; Membrane Photocatalytic Reactor; UVA; UVC.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince beni her konuda destekleyen, cesaretlendiren bu tezin gerçekleştirilmesinin her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. Hüseyin Cengiz YATMAZ'a,

Çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar yanımda olan, membran deneylerinin yapılmasında her türlü bilgi ve deneyimlerini paylaşan, yardım ve desteği veren sayın Dr. Nadir DİZGE'ye,

Laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen ve destek olan sayın Yrd. Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK ve Arş. Gör. Mehmet KONYAR'a,

Tüm çevre mühendisliği hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Bu günlere gelmemi sağlayan, maddi-manevi her konuda desteklerini her zaman yanımda hissettiğim sevgili babam Hasan Cemil DORUK, sevgili annem Nejla DORUK ve kardeşlerim Ülkü ve Arif DORUK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Tekstil ve Ağaç İşleme Endüstrisi	5
2.1.1. Tekstil Endüstrisi	5
2.1.1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonu	8
2.1.2. Ağaç İşleme Endüstrisi	13
2.1.2.1. Lif Levhaların Özellikleri	13
2.1.2.2. Lif Levha Üretim Yöntemleri	14
2.1.2.2.1. Yaş Yöntemle Lif Levha Üretimi	14
2.1.2.2.2. Yarı Kuru Yöntemle Lif Levha Üretimi	15
2.1.2.2.3. Kuru Yöntemle Lif Levha Üretimi	15
2.1.2.3. MDF Atıksu Karakterizasyonu	15
2.1.2.4. MDF'nin Kullanım Alanları	16
2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri	18
2.2.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri	20
2.2.1.1. UV Radyasyonu/Hidrojen Peroksit (UV/H ₂ O ₂) Prosesi	20
2.2.1.2. UV Radyasyonu/Ozon (UV/O ₃) Prosesi	21
2.2.2. Fenton Prosesi	21
2.2.3. Vakum Ultraviyole Prosesi (VUV)	22

2.2.4. Yarı İletken Partiküllerin Kullanıldığı Fotokatalitik Oksidasyon	23
2.3. Membran Prosesler	26
2.3.1. Membran Teknolojilerine Giriş	26
2.3.2. Membranların Yapısı	28
2.3.2.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma	28
2.3.2.2. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma	29
2.3.2.3. Geometrilere Göre Sınıflandırma	29
2.3.2.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma	29
2.3.3. Membran Karakteristikleri	30
2.3.4. Membran Prosesler	31
2.3.4.1. Mikrofiltrasyon (MF)	32
2.3.4.2. Ultrafiltrasyon (UF)	34
2.3.4.3. Nanofiltrasyon (NF)	35
2.3.4.4. Ters Ozmoz (RO)	36
2.4. Membran Kirlenmesi ve Temizlenmesi	38
2.5. Fotokatalitik Membran Prosesler	39
2.5.1. Membran Fotoreaktörlerle Yapılan Çalışmalar	40
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	47
3.1.1. Kesikli Deney Düzenekleri ve Optimizasyon	47
3.1.2. UF Membran Modülü İle Yapılan Sürekli Deneyler	51
3.1.3. Ters Ozmos Deneyleri	53
3.2. Kullanılan Tekstil ve MDF Endüstrisi Atıksularının Özellikleri	54
3.3. Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri	55
3.4. Kullanılan Ekipmanlar	55
4. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME	56
4.1. MDF ve Tekstil Atıksuyunun Kesikli Olarak Fotokatalitik Arıtımı	56
4.1.1. Giriş Atıksu Konsantrasyonu, Işık Tipi ve Fotokatalizörün Etkisi	56
4.1.1.1. MDF Atıksuyu	56
4.1.1.2. Tekstil Atıksuyu	61
4.2. MDF ve Tekstil Atıksuyunun MFR ile Sürekli Arıtımı	65
4.2.1. İşletme Prosedürü	65

4.2.1.1. MDF Atıksuyu	65
4.2.1.2. Tekstil Atıksuyu	67
4.3. Ters Osmoz Deneyleri	72
4.4. Filtrasyondan Önce ve Sonra Membran Morfolojisi	73
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	75
5.1. Öneriler	76
 KAYNAKLAR	 77
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

λ	: Dalga boyu
μm	: Mikron metre
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu
C_t	: t Zamanındaki Konsantrasyonu
dk	: Dakika
O_3	: Ozon
$OH^\bullet$	: Hidroksil Radikali
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
sa	: Saat
V	: Çözelti hacmi
AKM	: Askıda Katı Madde
AOP	: Advanced Oxidation Proseses
BOI_5	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)
CB	: İletkenlik Bandı
CIE	: The International Commission on Illumination
ÇKM	: Çözünmüş Katı Madde
DOM	: Doğal Organik Madde
GV	: Giderim Verimi
HRT	: Hidrolik Bekletme Süresi
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MD	: Membran Distilasyon
MDF	: Middle Density Fiberboard
MFR	: Membran Fotokatalitik Reaktör
MF	: Mikrofiltrasyon
MWCO	: Molecular Weight Cut Off
MPR	: Membrane Photocatalytic Reactor

NF	: Nanofiltrasyon
NOM	: Naturel Organic Matter
PO	: Fotokatalitik Oksidasyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO ₂	: Titanyum dioksit
TO	: Ters Ozmoz
TOK	: Toplam Organik Karbon
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını difraksiyonu
VIS	: Görünür
VUV	: Vakum Ultraviyole Prosesi
ZnO	: Çinko oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Membran akımlarının şematik gösterimi.	27
2.2: Ozmoz prensibi.	37
3.1: Fotokatalitik oksidasyon prosesinde UVA ışığı uygulanarak kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi.	48
3.2: Fotokatalitik oksidasyon prosesinde UVC ışığı uygulanarak kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi.	49
3.3: UVA dalga boyu dağılım spektrumu.	50
3.4: UVC dalga boyu dağılım spektrumu.	51
3.5: Sürekli deneylerin yapıldığı membran fotokatalitik reaktör MFR deney düzeneği.	52
3.6: UF150 membran ve membran modülünün fotoğrafı.	53
4.1: MDF atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre TiO_2 katalizörü ile farklı iki dalga boyunda KOİ giderim verimleri a) UVA b) UVC (500 mL atıksu, 1g/L TiO_2).	57
4.2: MDF atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre ZnO katalizörü ile farklı iki dalga boyunda KOİ giderim verimleri a) UVA b) UVC (500 mL atıksu, 1g/L ZnO).	58
4.3: MDF atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre TiO_2 -ZnO (0.5 g/L TiO_2 + 0.5/L g ZnO) katalizör karışımı ile farklı iki dalga boyunda KOİ giderim verimleri a) UVA b) UVC (500 mL atıksu, 1g/L TiO_2 -ZnO).	59
4.4: MDF atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre kullanılan katalizörlerin UVA dalga boyunda KOİ giderim verimi (500 mL atıksu, 1g/L katalizör, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu).	60
4.5: MDF atıksuyunun farklı kataliz konsantrasyonuna göre KOİ giderim verimi (UVA, ZnO, 500 mL atıksu, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu).	61
4.6: Tekstil atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre kullanılan katalizörlerin farklı dalga boylarında KOİ giderim verimi a) UVA b) UVC (500 mL atıksu, 1g/L katalizör, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu).	62

4.7: Tekstil atıksuyunun farklı kataliz konsantrasyonuna göre KOİ giderim verimi (UVA, ZnO, 500 mL atıksu, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu).	63
4.8: Her iki atıksuyun UVA ve UVC dalga boylarında KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması (1g/L ZnO, giriş KOİ konsantrasyonu 150mg/L).	64
4.9: MDF atıksuyun 8 mL/dk akış hızında MFR ile akı grafiği (150mg/L giriş KOİ konsantrasyonu,UF150 membran,1g/L ZnO, UVA).	66
4.10: MDF atıksuyun 436, 525, 620 nm dalga boylarındaki renk giderim değerleri (150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 1 g/L ZnO, UVA, 8 ml/dk akış hızı).	66
4.11: Neon yıkama banyosu tekstil atıksuyunun farklı işletme şartlarında akı grafiği.	68
4.12: Neon yıkama banyosu tekstil atıksuyunun 8 mL/dk akış hızında MFR ile akı grafiği (150 giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 0.5 g/L ZnO, UVA).	68
4.13: Neon yıkama banyosu tekstil atıksuyunun 8 mL/dk akış hızında MFR ile akı grafiği (600 giriş KOİ konsantrasyonu,UF150 membran, 0.5 g/L ZnO, UVA).	69
4.14: Reaktif yıkama banyosu tekstil atıksuyunun 8 mL/dk akış hızında MFR ile akı grafiği (150 giriş KOİ konsantrasyonu,UF150 membran, 1 g/L ZnO, UVA).	70
4.15: Reaktif yıkama banyosu tekstil atıksuyunun 436, 525, 620 nm dalga boylarındaki renk giderim değerleri (150 giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 1 g/L ZnO, UVA, 8 mL/dk akış hızı).	71
4.16: Membran ön deneylerinde katalizör kullanılarak ve kullanılmadan önce çekilen fotoğraflar.	72
4.17: MDF ve tekstil UF süzöntülerinin X20 membran geçirildikten sonraki zamana karşı akı grafiği.	73
4.18: Farklı boyutlarda çekilen UF 150 temiz ve kirlenmiş membranların SEM görüntüleri.	74

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne (SKKY) göre atıksu sınıflandırması.	3
2.1: Tekstil sanayii (Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye).	9
2.2: Tekstil sanayii (Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri).	9
2.3: Tekstil sanayii (Pamuklu tekstil ve benzerleri).	10
2.4: Tekstil sanayii (Yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri).	10
2.5: Tekstil sanayii (Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri).	11
2.6: Tekstil sanayii (Halı terbiyesi ve benzerleri).	11
2.7: Tekstil sanayii (Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri).	12
2.8: Ağaç mamülleri ve mobilya sanayii atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.	16
2.9: Suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri.	19
2.10: Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri.	30
3.1: Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağlı spektral dağılımı (E_{ex}) için fotokimyasal olarak 400nm dalga boyu altında geçerli dalga boyu aralığı.	50
3.2: UF 150 membran ve membran modülünün özellikleri.	53
3.3: Kullanılan atıksuların özellikleri.	54

1. GİRİŞ

Günümüzde dünyadaki hızlı nüfus artışı ve endüstriyel alandaki hızlı gelişmeler, doğanın kendiliğinden giderebileceği miktarın çok üstünde atıksu oluşumuna neden olmaktadır. Bu atıksuların, deşarj edildikleri alıcı ortamlarda meydana getirdikleri kirlilik, alıcı ortamın üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu etkilerin başında ekolojik dengenin bozulması ve alıcı ortamın sulama veya daha başka amaçlarla kullanılma olanağının kaybolması gelmektedir. Kentler içinde ya da yakın çevrelerinde kurulmuş olan özellikle kimya, tekstil, kâğıt, deri gibi alıcı ortamlara çok yoğun kirlilik veren endüstriler yakın zamanlarda insanların dikkatini çekmiştir. Kirliliğin kaynağı, miktarı ve etkileri araştırılmış, bu kirliliği önleme yolları aranmıştır. Bu yönde yapılan araştırmalar, atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur [Birgül, 2006].

Endüstriyel faaliyetler arasında tekstil ve ağaç işleme endüstrisi ülkemizde önemli bir yer tutmaktadır. Bu endüstrilerin üretiminde çok fazla proses suyu kullanılmakta ve buna paralel olarak da çok fazla atıksu oluşmaktadır. Oluşan atıksu yüksek konsantrasyonda yardımcı kimyasal madde, biyolojik olarak ayrışamayan boya ve tuz, özetle yüksek konsantrasyonda organik ve inorganik kimyasal maddeler içermektedir. Tekstil atıksularının içeriğinde boya olmasından dolayı renkli olan atıksu, ortama deşarj edilerek estetik olarak hoş olmayan görüntü vermekte, ayrıca ışık geçirgenliğini azaltarak sucul bitki büyümesi ve balık yaşamı üzerine zararlı etkilere neden olmaktadır. Bundan başka bazı tehlikeli, toksik ve kanserojenik bileşiklerin çıktığı bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Ağaç işleme endüstrilerinde proses esnasında özellikle lif eleme, yıkama ve kurutma işlemlerinde fazla miktarda su tüketilmekte ve ciddi kirliliğe sahip atıksu oluşmaktadır [Çevik, 2006].

Tekstil endüstrisinde yıkama ve durulama prosesleri çok fazla miktarda suya ihtiyaç duymaktadır. Su tüketimi tekstil endüstrisi için önemli bir konudur. Tekstil endüstrisinin farklı kollarındaki farklı üretim yöntemleri ve farklı atıksu karakteristikleri hesaba katılırsa bunların deşarj limitlerinin oluşturulması ve en uygun arıtma yöntemlerinin seçilmesi başlı başına bir sorundur [Yöntem, 2000].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Tekstil endüstrisi üretim proseslerinin çeşitliliği nedeniyle, çıkış sularında yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasalları, çözünmüş ve değişik yapıda boyar maddeleri içermektedir. Bu sebeple tekstil endüstrisi atıksularında, KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), TOK (toplam organik karbon) ve renk değerleri oldukça yüksektir. Aşırı miktarda renk ve toksidite özelliği gösteren bu atıksular uygun metotlarla arıtılmadığı takdirde deşarjı ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Boyar madde içeren atıksuların biyolojik arıtımı yaygın olarak kullanılmasına rağmen, biyolojik arıtım toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için yeterli olmamaktadır. Biyolojik arıtım düşük reaksiyon hızı ve verimden dolayı çok fazla tercih edilmez. Bu nedenle biyolojik proseslere nazaran fiziksel ve kimyasal metotlar daha çok kullanılmaktadır [Xu et al., 2004], [Chang et al., 2003].

Geçen son on beş yıl süresince Türk tekstil ve hazır giyim endüstrisi hızla gelişmiş ve bu gelişme ile Türk ekonomisinin lokomotif sektörleri arasında yerini almıştır. Türkiye'nin tekstil sektörü alanındaki hammadde ve işgücü potansiyeli göz önüne alınırsa tekstil sektörü gelecek yıllarda Türk ekonomisi içerisindeki yerini daha baskın hale getirecektir.

Çevre kirliliğini oluşturan en büyük endüstri tekstil endüstrileridir. Endüstriyel üretim esnasında ve sonrasında çevre kirliliğine neden olan değişik özellikte atıklar oluşmaktadır. Endüstriyel gelişme ve üretime paralel olarak, oluşacak atıkların en aza indirilmesi için yeni teknolojilere ve ileri arıtım tekniklerine başvurulması gerekmektedir.

Ülkemizde endüstrilerden oluşan atıksuların deşarj limitlerinin değişimi ve daha düşük değerlerde olması için Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği değiştirilmiş bulunmaktadır. Ayrıca pek çok işletme son 10 yılda dünya gündeminde olan "sürdürülebilir kalkınma", "atıkların kaynağında önlenmesi", "ISO 14000" ve son olarak da "IPPC-Direktifi" kavramlarının etkisiyle atık oluşturmamaya, en aza indirmeye, oluşanı da ileri derecede arıtarak tekrar kullanmaya çalışmaktadırlar.

Tablo 1.1: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne (SKKY) göre atıksu sınıflandırması.

Evsel nitelikli atıksular	Endüstriyel nitelikli atıksular	Endüstriyel nitelikli diğer atıksular
Nüfus< 1000 kişi Nüfus = 1000-10 000 Nüfus>10 000	-Gıda sanayii atıksuyu -İçki sanayii atıksuyu -Maden sanayii atıksuyu -Cam sanayii atıksuyu -Kömür hazırlama, işleme ve enerji üretme tesisleri atıksuları -Tekstil sanayii atıksuyu -Petrol sanayii atıksuyu -Deri sanayii atıksuyu -Selüloz, kâğıt, karton vb. sanayii atıksuyu -Kimya sanayii atıksuyu Metal Sanayii atıksuyu -Ağaç mamulleri ve mobilya sanayii atıksuyu -Makine ve yedek parça sanayii atıksuyu -Taşıt fabrikaları ve tamirhaneler atıksuları	-Endüstriyel soğutma suları -Sulu baca filtrelerinin çıkış suları -Benzin istasyonları atıksuları -Tutkal ve zambak üretimi atıksuları -İçme suyu filtreleri geri yıkama suları -Katı atık bertaraf tesisleri atıksuları -Rejenerasyon tesisleri atıksuları

Boyar maddeler ile su içindeki kalıntı diğer organik maddelerin ileri oksidasyon yöntemleri ile giderilmesi en son arıtım teknolojileri arasındadır. Tekstil boyama ve bitim işlemlerinden kaynaklanan atık suların kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri (Advanced Oxidation Processes (AOP's)) ile arıtma hedefleri yirmi yıldan fazladır devam etmektedir [Vendevivere et al., 1998], [Azbar vd., 2004].

Aynı şekilde membran teknolojileri; nehir, göl, deniz ve kuyulardan içme ve kullanım sularının elde edilmesinden, çeşitli endüstriyel proseslere su teminine, atıksuların deşarj kriterlerine uygun arıtılmasından, proseslerde kullanılan kimyasal

madde geri kazanımına kadar çok değişik alanlarda kullanılabilen son dönem arıtma yöntemlerinin başında gelmektedir.

Bu tez kapsamında Gebze’de bulunan ağaç işleme endüstrisinden temin edilen MDF (Medium-Density Fiberboard) atıksuyu ve Tekirdağ Çorlu’da bulunan bir tekstil fabrikasından temin edilen reaktif yıkama banyosu ve neon yıkama banyosu atıksuları kullanarak fotokatalitik ve membran proseslerin birleştirilip hibrit membran fotokatalitik reaktör kullanılarak, ticari bir katalizör varlığında UVA ve UVC dalga boyları eşliğinde renk ve KOİ giderim verimi çalışılmıştır. Yarı iletken katalizör tipi, UV dalga boyu etkisi, katalizör yükü, atıksu KOİ konsantrasyonu ve membran akısı gibi parametreler ve seçilen optimum katalizörün tekrar kullanımının renk ve KOİ giderim verimine etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil ve Ağaç İşleme Endüstrisi

2.1.1. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi çeşitli hammaddelerin kullanılması ile tekstil ürünleri imal edilen tesisleri kapsayan endüstri dalı olarak nitelendirilmektedir. Yün, pamuk, sentetik ve örme kumaşların yapımında kullanılan liflerden, kumaş veya herhangi bir tekstil ürünü üreten endüstri dalı tekstil endüstrisi olarak tanımlanabilir [Gençoğlu, 1991], [EPA, 1997].

Tekstil endüstrisi doğal ve sentetik iplikleri eğirme, örme ve dokuma; tekstil ürünleri son işlemleri ve dikim gibi prosesleri içermektedir. Bu endüstrinin kullandığı materyaller, evsel, endüstriyel ve ticari pazarlar için yapılan ürünlerden oluşmaktadır. Materyallerin proseslerin başlangıcında ve proses adımlarında içerik ve etkileşimlerine bağlı olarak çıktıların çeşitleri de değişmektedir.

Doğal elyafların temizlenmesi ve iplik haline getirilmesi tekstil endüstrisi kapsamında yer alırken çırçırılama, kimyasal elyafların üretimi ve giyim sanayi tekstil endüstrisi kategorisinin dışında kalmaktadır. Tekstil endüstrisinde uygulanan işlemler doğal, sentetik ve yapay ipliklerin hazırlanması; dokuma, örme veya başka yöntemler aracılığıyla dokunmuş kumaş, örgü kumaş, halı gibi tekstil ürünleri elde edilmesi; iplik, elyaf, örgü kumaş ve dokunmuş kumaşa boya, baskı, apre gibi terbiye proseslerini içermektedir [Göknil, 1984], [Tünay, 1996].

Günlük yaşamımızın her aşamasında, yatak örtüsünden, perdeye, havludan, giydiğimiz elbiselere kadar tekstil yaşamın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Bu çeşitlilik tekstil endüstrisi içinde çok çeşitli proseslerin oluşmasına neden olmuştur. Tekstil endüstrisinde yaygın olan bu proseslerin pek çoğu çevresel konuları içermektedir.

Tekstil endüstrisi, çok sayıda ve birbirinden oldukça farklı ürünlerin üretimini içermektedir. Kullanılan temel hammaddeler olan yün, pamuk, yapay, sentetik elyaf ve bunların karışımlarıyla başlayan üretim farklılıkları dokuma, örme, keçeleştirme

ve benzeri işlemler aracılığıyla yarı ürünlerin oluşturulması sonucunda genişlemekte ve son işlemler olarak nitelendirilen mercerizasyon, ağartma, boyama ve apre gibi işlemler sırasında en fazla çeşitliliğe ulaşmaktadır. Ürünlerdeki ve üretim yöntemlerindeki bu çeşitlilik, tekstil endüstrisi atıksularında da kendisini göstermektedir. Tekstil endüstrisi; kullanılan ham maddelerin ve kimyasal maddelerin, yürütülen işlemlerin, her işlem için uygulanan teknolojilerin çeşitliliği ile farklı su kullanımlarına bağlı olarak değişken yapıya sahip bir endüstri dalıdır [Germirli et al., 1990], [Lin et al., 1994], [Freeman, 1995], [Eremektar, 1997], [Lin et al., 1997].

Tekstil endüstrisi boyama, baskı ve apreleme işlemlerinde önemli miktarda su tüketmektedir. Oluşan atıksular oldukça renkli olup bu suları dekolorize etmek güçtür [Shu et al., 1994], [Morrison et al., 1996].

Tekstil atıksularında boyama işlemi birçok yolla ve yeni boyalar, yardımcı kimyasallar eklenerek yapılır. Kumaş ve ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu proses kullanılır. Boyama genelde sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde daima bazı boya maddeleri boya eriyiğinde kalacak ve bunlar çıkış suyunda yer alacaktır. Bu proseste kullanılan ve ürüne karışmamış boyanın oranı %40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilir. Fakat bu oran proseste gerçekleştirilecek denemeler ve dikkatli uygulamalar ile %5 seviyelerine çekilebilir. Böylece hem maliyetten tasarruf sağlanır hem de çevresel etki azaltılabilir [EPA, 1998].

Tekstil endüstrisinin temel hammaddesi elyafıdır. Elyaf lar kesik halde veya uzun filamalar şeklinde bulunurlar. Elyaf lar, doğal, yapay ve sentetik elyaf lar olmak üzere üç grupta toplanır. Doğal elyaf lar hayvansal veya bitkisel kökenlidir. Hayvansal ve bitkisel kökenli elyaf lar da kendi içinde değişik şekilde isimlendirilebilmektedir. Hayvansal kökenli elyaf lar yün, ipek ve protein elyaf lar; bitkisel kökenli elyaf lar ise pamuk, jüt ve keten elyaf lar şeklinde ayrılabilir. Bitkisel kökenli elyaf lar selülozik elyaf lar olarak da adlandırılabilir. Sentetik elyaf; selülozik olmayan organik maddelerden sentetik olarak üretilen elyaf olarak tanımlanabilir. Polyester, naylon ve poliakrilik sentetik elyaf lara örnek olarak verilebilir. Doğal selülozun kimyasal prosesler ile işlenmesi sonucunda yapay elyaf lar elde

edilmektedir. Asetat rayon ve viskoz rayon yapay elyaflara örnek olarak verilebilir [Tünay, 1996].

Tekstil endüstrisi; doğal ve yapay (fabrikasyon) elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal ederken, gerek üretilen maddelerin ve gerekse kullanılan hammaddelerin çeşitliliği ve üretim sırasında uygulanan işlemler nedeniyle çok farklı niteliklerde atıksu üreten endüstridir. Tekstil teknolojisinin tarifi için öncelikle bir kumaşın nasıl meydana geldiğine bakmak gerekir. Bu endüstride kumaşı veya herhangi bir dokumayı meydana getirebilmek için temin edilen madde lifi temizlenir ve eğrilerek iplik haline getirilir. Sonra dokuma tezgâhında dokunur ve yıkanmak suretiyle terbiye edilir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarda su kullanımı vardır.

Başlıca terbiye işlemleri; haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir. Haşıl sökme, 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 peoksit kullanılarak yapılan ağartma işlemidir. Boyamada reaktif naftol, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boyalar kullanılır. Kasar ve boya çok kullanılan işlemlerdir. Apre, son ürüne tutum, buruşmazlık, çekmezlik, su geçirmezlik gibi özelliklerin kazandırıldığı son işlemlerdir [Tünay, 1996].

2.1.1.1. Tekstil Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi atıksuları; yüksek sıcaklık, yüksek KOİ ve BOİ'ye sahip askıda katı maddelerin fazla olduğu ve zaman zaman yüksek alkaliniteye sahip yoğun renkli atıksulardır. Kullanılan proseslerin çeşitliliği, atıksuyun hem kirletici parametrelerinin hem de debisinin değişken olmasına sebep olmaktadır. Tekstil atıksularındaki temel kirletici parametreler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç grupta toplanabilir:

- i) Fiziksel Parametreler: Çözünmüş bileşikler, sıcaklık, koku, renk, radyoaktivite, köpük, korozyon, çözünmüş oksijen.
- ii) Kimyasal Parametreler: Organik ve inorganik bileşikler, asidite ve alkalinite, pH, toplam organik karbon, KOİ, klor iyonu, klor ihtiyacı, sertlik (kalsiyum ve magnezyum), toplam çözünmüş tuzlar, fenol, yağ ve hidrokarbonlar, spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)
- iii) Biyolojik Parametreler: Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), patojenik bakteriler, kimyasal zehirlilik.

Tekstil endüstrisinde boyar madde kullanımının çevresel problemleri; büyük miktarlarda su sarfiyatı, büyük miktarlarda tuz kullanımı, bazı boyaların bileşiminde bulunan metallerin arıtım zorluğu, rengin alıcı ortamda ışığın transferini engellemesi ile fotosentezin ve su yaşamının bozulması şeklindedir. Renkli atıksuların su ortamına etkisi sadece estetik değil aynı zamanda güneş ışığının su ortamına geçişini engellemesi, suyun kendi kendine arıtma kapasitesini düşürmesi, su ortamındaki canlı sayısını azaltıp flora ve faunanın tipini değiştirmesi bakımından da önemlidir [Türabik vd., 2002].

Tekstil atıksuları toplam alkalinite (300-900 mg/L), KOİ (600-40000 mg/L), BOİ₅ (200-1800 mg/L), pH (4-12, çoğunlukla alkali) ve bazı boyar maddelerden gelen krom/bakır iyonları (0-25 mg/L) içerir. Tekstil endüstrisinde üretilen ürünün ortalama 167-834 L/kg su kullanılır [Arslan, 2000].

Aşağıda Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin tekstil atıksularının proses aşamalarına göre alıcı ortama deşarj standartları tablolarda gösterilmiştir [Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004].

Tablo 2.1: Tekstil sanayii (Açık elyaf, iplik üretimi ve terbiye).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	350	240
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

Tablo 2.2: Tekstil sanayii (Dokunmuş kumaş terbiyesi ve benzerleri).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	140	100
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

Tablo 2.3: Tekstil sanayii (Pamuklu tekstil ve benzerleri).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	250	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

Tablo 2.4: Tekstil sanayii (Yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	400	300
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	200	100
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)		4	3
pH		6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

Tablo 2.5: Tekstil sanayii (Örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

Tablo 2.6: Tekstil sanayii (Halı terbiyesi ve benzerleri).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	300	200
ASKIDA KATI MADDE(AKM)	(mg/L)	160	120
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
SERBEST KLOR	(mg/L)	0.3	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	1
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
SÜLFİT	(mg/L)	1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
YAĞ VE GRES	(mg/L)	10	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

Tablo 2.7: Tekstil sanayii (Sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri).

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	400	300
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
FENOL	(mg/L)	1	0.5
ÇİNKÖ (Zn)	(mg/L)	12	10
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	3	2
pH		6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

2.1.2. Ağaç İşleme Endüstrisi

Odun kökenli levha ürünleri arasında MDF (Orta Yoğunluklu Lif levha) üretimi endüstriyel bakımdan dünyada 1965 yılında başlamış olmasına rağmen bu endüstri hızlı bir şekilde gelişmektedir. Türkiye’de de levha sektörü ve MDF sektörü hızla gelişmektedir. Yeni tesisler kurulmakta, üretim miktarı ile ürün kalitesi artmaktadır. Ayrıca yeni tesis kuran firmalar artan üretim miktarı ve tesislerin yeni olması nedeniyle daha düşük maliyetle üretim yapmaktadır [Güller, 2001].

Son dönemlerde levha dış alımının artması ve yeni yapılan yatırımlar, MDF’ ye olan talebin arttığını göstermektedir. Artan bu talep ile daha fazla MDF üretilmekte, üretilme esnasında proses sularından kaynaklanan kirletici suların bertaraf edilmesi kaçınılmaz olmaktadır.

MDF kelime anlamı ile orta yoğunlukta lif levha anlamına gelmekte ve İngilizce karşılığı olan Medium Density Fiberboard kelimelerinin baş harflerinden oluşmaktadır. MDF orta sertlikte bir lif levha olup, termomekanik olarak odun veya diğer lignoselülozik hammaddelelerden elde edilen liflerin belirli bir rutubet derecesine kadar kurutulduktan sonra yaklaşık % 9-11 oranında termosetting (sıcakta katılaştan) karakterli bir tutkal ile tutkallanarak sıcaklık ve basınç altında preslenmesiyle oluşan homojen levhalardır [Dayanıklıoğlu, 2004].

MDF üretiminin ana hammaddesi kayın, gürgen, meşe, çam gibi ağaçlardır. MDF yaş yöntemle, yarı kuru yöntemle ve kuru yöntemle üretilmektedir.

2.1.2.1. Lif Levhaların Özellikleri

Homojen yapıda olup doğal odun özelliğinde yapay bir üründür. Yüzeyler ile orta tabaka arasındaki yoğunluk farkı daha azdır, dolayısıyla yapısı daha homojendir.

Levha yüzeyleri yüzey işlemleri için uygun olup işlem görmüş yüzeylerde zamanla prüzlenme ve parlaklık azalması olmaz.

Levha kenarlarının kusursuz olması, kolayca işlenebilmesi, kaplanabilmesi, zımpara istememesi, cilalanabilmesi, direkt desen baskı yapılabilmesi ve kolay yapıştırılabilmesi mümkündür.

Fiziksel özellikleri çok yüksektir, fakat hafif değildir.

Yonga levha ve odundan üretilen diğer levhalara göre daha düşük kaliteli odunlardan üretilmektedir.

Rutubete dayanıklıdır, kolay kesilir, yarılp parçalanmaz, çivilenir, vidalanabilir.

Büyük boyutlu malzemedir.

Sağlamlık her yönde aynı olduğundan doğal oduna oranla daha geniş mobilya dizaynına imkan verir [Akbulut, 1999].

2.1.2.2. Lif Levha Üretim Yöntemleri

Lif levha taslağının oluştuğu ortamın özelliklerine göre üç türlü üretim yöntemi vardır.

2.1.2.2.1. Yaş Yöntemle Lif Levha Üretimi

Bu yöntemde levha taslağının oluşturulması, tutkal ve diğer katkı maddelerinin katılarak ön prese taşınması sulu bir ortamda yapılmaktadır. Taslak rutubeti %100'den fazladır. Bu yöntemde üretilen lif levhaların % 90 veya daha fazlasını odun veya diğer ligno-selülozik maddeler oluşturmaktadır. Yaş yöntemle lif levha üretiminde genelde yapışmayı sağlayan orta lameldeki lignin olup, levhanın fiziksel ve mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla isteğe bağlı olarak % 1-3 oranında sentetik tutkal (fenol-formaldehit) veya kuruyan yağlar katılabilmektedir. Levhaların yüzeyleri % 7-12 oranında kuruyan ve bazı sertleşen yağlar ile kaplandığında ekstra sert lif levhalar elde edilmektedir. Levha taslağı sıcak prese girmeden direkt olarak kurutma hattından geçirildiğinde izolasyon lif levhalar elde edilmektedir. Yaş yöntemde yaklaşık liflerin % 8-30 kadarı suda çözünerek veya süzülme ile elek altına geçerek kaybedilmektedir. Katılan kimyasallar, yağlar ve uygulanan işlemlerden ötürü kirlilik oranı yüksek alıcı ortama deşarj edilemeyen proses suyu meydana gelir. Böylece bu üretim yönteminde su kirlenmesi sorunuyla karşı karşıya kalınmaktadır. Yağlı olan bu atık suyun KOİ değeri oldukça yüksek ve renklidir.

2.1.2.2.2. Yarı Kuru Yöntemle Lif Levha Üretimi

Bu yöntemde levha taslağı su yerine hava veya mekanik araçlar ile oluşturulmaktadır. Taslağın tutkal ve diğer katkı maddeleri katıldıktan sonraki rutubeti % 12-45 arasındadır [Ayrılmış, 2000].

2.1.2.2.3. Kuru Yöntemle Lif Levha Üretimi

Bu yöntemde de yarı kuru yöntemde olduğu gibi taslak hava veya mekanik araçlarla oluşturulmaktadır. Taslağın tutkal ve diğer katkı maddeleri katıldıktan sonraki rutubeti % 9-11 arasındadır. Yarı kuru ve kuru yöntemde tutkal olarak tam kuru lif ağırlığına oranla % 10 oranında sentetik tutkal katılmaktadır. Levhanın yaklaşık % 80-90'ını odun hammaddesi oluşturmaktadır. Yarı kuru yöntem ve kuru yöntem üretim akışı bakımından odunun yongalanmasından defibratörde liflendirmeye kadar olan bölüm yaş yöntemle lif levhada olduğu gibidir.

2.1.2.3. MDF Atıksu Karakterizasyonu

Ağaç işleme endüstrisinden kaynaklanan atıksular; levha, sunta, duralit, kereste, doğrama, kutu, ambalaj, mekik, ve benzeri üretimi esnasında ortaya çıkmaktadır. Özellikle MDF üretimi sırasında ortaya çıkan atıksu üretim prosesi esnasında KOİ değeri yüksek, yağlı ve renklidir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre ağaç ve mobilya endüstrisinden kaynaklanan atıksuların alıcı ortama deşarj standartları Tablo 2.8'de gösterilmiştir.

Tablo 2.8: Ağaç mamülleri ve mobilya sanayii atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.

PARAMETRE	BİRİM	ANLIK NUMUNE	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	-	100
ÇÖKEBİLİR KATI MADDE	(ml/L)	0.5	-
pH	-	6-9	6-9

2.1.2.4. MDF' nin Kullanım Alanları

MDF düzgün yüzeyli, üzeri kaplanabilen, baskı yapılabilen, boyanabilen ve ağaç isleyen makinelerle masif odun gibi islenebilen bir malzemedir. Uygun kalınlıkta üretilebilmesi, makine ile işlenmeye elverişli olması ve sağlamlığı, MDF' nin çekmece yanları, ayna çerçeveleri ve pervazlar gibi uygulamalar için masif ahşaba alternatif olarak kullanılabilmesine olanak sağlar. MDF' nin her noktasında liflerin eşit dağılması ve çok yoğun bulunuşu levhanın her iki yüzünün olduğu kadar, kenarlarının da makineyle herhangi bir kırılma olmaksızın ya da malzeme parçacıkları arasında boşluklar ortaya çıkmaksızın islenmesine imkan sağlamaktadır.

Masa tablaları, kapı panelleri, kenarları pahlı veya profil yüzeyli çekmece alınları gibi parçaların üretilmesinde başarıyla kullanılabilmektedir. Son derece düzgün ve homojen bir yüzeye sahip olan MDF gerek boyamada, gerekse dekoratif folyo veya ahşap kaplamada çok iyi bir taban oluşturur.

Makinede işlenmesinin kolay, stabilitesinin iyi oluşu, büyük boyutlarda üretilebilmesi, her iki yüzeyinin de zımparalanmış oluşu, masif malzemenin aksine herhangi bir yerinde budak, çatlak, kıymık gibi özürler görülmemesi, her noktasının aynı yoğunlukta bulunması, kullanıma hazır oluşu, herhangi bir hazırlık işlemi gerektirmeyişi, hemen her çeşit lake, boya, vernik vs.yi kabul etmesi, ahşap kaplama, PVC, kâğıt, melamin gibi malzemelerle kaplanabilmesi, gerek iki

yüzeyinden gerekse kenarlarından girecek vidaları mükemmel tutabilmesi MDF' nin en önemli özelliklerini oluşturmaktadır.

MDF mobilya endüstrisinde (mutfak, banyo, oturma gurupları, profil vb.) çok yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca MDF bugün Türkiye ve dünyada ahşap kullanımının söz konusu olduğu pek çok yerde masifin yerini almaktadır.

Yapı sektöründe MDF' nin kullanıldığı yerlerden bazıları şunlardır: Taban döşemeleri, tavanlar (üzeri kaplı olarak veya doğrudan doğruya), bina iç bölmeleri, kapı kasaları, kapılar, trabzanlar ve küpeşteler, gömme dolap, kapak, gövde ve arkalıkları, büro masaları, sehpa, bardo masaları, süpürgelikler, mutfak ve banyo dolaplarıdır.

Ayrıca MDF inşaat sektöründe (prefabrik yapılarda, parke ve kalıp olarak), makine sektöründe (tabla, bölme, ambalaj vb.) de kullanılmaktadır [Güller, 2001].

2.2. İleri Oksidasyon Prosesleri

Endüstriyel atıksuyun geri dönüşümü ile elde edilen geri kazanılmış suyun endüstride tekrar kullanımı endüstriye, ilave ve güvenilir su kaynaklarının temin edilmesi veya var olan temiz su kaynaklarının çoğaltılması, net su tüketimi ile atıksu oluşumunun ve atıksu arıtma maliyetlerinin azaltılması açısından önemli faydalar sağlamaktadır. Dünya çapında geri kazanılan atıksuyun yaklaşık %25'i endüstride tekrar kullanılmaktadır [Metcalf&Eddy, 1991], [Lens et al., 2002].

Son yıllarda geleneksel arıtma yöntemlerinin atıksulardaki kirlilikleri deşarj standartlarına ulaştırmada yetersiz kalması ve nitelikli suyun temini, endüstriyel atıksuyun uzaklaştırılması ile artan maliyetler, endüstrileri daha etkin su yönetimi yaklaşımlarına ulaşma konusunda araştırmalara yöneltmiştir.

Bu araştırmalar atıksuyun arıtılarak geri kazanımı ve endüstride tekrar kullanımının sağlanması için ileri arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Buna ek olarak ileri arıtma yöntemleri arasında, daha az işletim problemlerine sahip ve diğer ileri arıtma yöntemlerine nazaran daha yüksek arıtma verimini sağlayan ileri oksidasyon prosesleri, son yıllarda endüstriyel atıksuların arıtımında kullanımı hedeflenen yöntemler arasında ön plana çıkmaktadır [Gogate and Pandit, 2004a].

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için genelde hidroksil radikallerinin ($\text{OH}^\bullet$) üretilmesi prensibine dayanan arıtma işlemleri olarak ifade edilmektedir. Hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$), suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler [Bolton, 2001]. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar [Zepp et al., 1987].

Hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve proses hacmini azaltır. Tablo 3.1.'den da görülebileceği gibi pek çok ileri oksidasyon prosesinde temel oksidasyon radikali olarak kullanılan hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir. O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, VUV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, fenton,

foto-fenton, sono kimyasal oksidasyon (ultrases/H₂O₂, ultrases/O₃ vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir [Legrini et al., 1993], [Zhou et al., 2002], [Gogate and Pandit, 2004a], [Gogate and Pandit, 2004b], [Yonar, 2005].

Tablo 2.9: Suda bulunan bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri.

OKSİDAN	OKSİDASYON POTANSİYELİ (eV)
([•] OH)	2.80
O (1D)	2.42
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
Perhidroksi Radikali	1.70
Permanganat İyonu	1.67
ClO ₂	1.50
Cl ₂	1.36
O ₂	1.23

Doğal sulardaki OH[•] konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısı değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H₂O₂) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH[•] kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümkik maddeler oksijeni süperoksit anyonu (O₂^{•-}) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H₂O₂ oluşumuna neden olmaktadır [Cooper et al., 1983]. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi OH[•] oluşturmaktadır, fakat H₂O₂ güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle OH[•] oluşumu nispeten yavaştır [Zepp et al., 1987].



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla $OH^\bullet$ oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir [Topudurti et al., 1993].

İleri oksidasyon proseslerinin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. dalga boyu ve ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır [Kochany et al., 1992].

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; hidrojen peroksit ve ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı fenton prosesi yer almaktadır.

2.2.1. UV/Oksidasyon Teknolojileri

UV/Oksidasyon Teknolojileri, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit yada ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda yada yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir [Rajenshwar et al., 1996]. Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H_2O_2 , UV/O_3) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır. $OH^\bullet$, fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonla da meydana gelmektedir. Fenton prosesinde $OH^\bullet$, hidrojen peroksitin Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarıyla reaksiyona girmesi ile meydana gelmektedir [Sun et al., 1993].

2.2.1.1. UV Radyasyonu/Hidrojen Peroksit (UV/H_2O_2) Prosesi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik

oksidanlardır [Prat et al., 1988]. Hidrojen peroksit UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH[•] oluşturmaktadır [Draper et al., 1984]. H₂O₂ tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de meydana gelmektedir. H₂O₂'in UV ışığıyla fotolizi ile OH[•] oluşumu aşağıdaki denklemle verilmektedir.



2.2.1.2. UV Radyasyonu/Ozon (UV/O₃) Prosesi

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi, OH[•] oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren H₂O₂ oluşturmaktadır [Topudurti et al., 1993]. Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşmektedir.

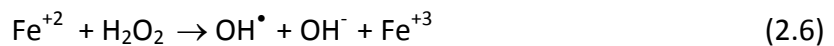


yada



2.2.2. Fenton Prosesi

Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle yaygın kabul görmektedir. Ayrıca çevrede OH[•] aracılığıyla gerçekleşen oksidasyonlar için de önemli bir yol sağlamaktadır. Fenton reaksiyonu olarak bilinen reaksiyon Fe⁺²'in OH[•] meydana getirmek üzere H₂O₂ ile oksidasyonudur [Leung et al., 1992].



Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde $\text{OH}^\bullet$, Fe^{+2} fotolizi ve Fe^{+2} ile H_2O_2 reaksiyonu ile oluşmaktadır [Haag et al., 1992].



2.2.3. Vakum Ultraviyole Prosesi (VUV)

Vakum ultraviyole, güçlü derecede ışınmı absorbe eden havayı içinde bulunduran ultraviyole spektral alanından oluşmaktadır. Birçok banttan oluşan ultraviyole spektral alanında, VUV'u oluşturan bant 100-200 nm dalga boyu aralığındadır [Bolton et al., 2001] ve daha kısa dalga boylu spektroskopik çalışmalar vakum ya da absorbe edilmeyen gazlar içerisinde yapılmalıdır. VUV alanındaki hareket, kimyasal bağların homolizindeki pek çok duruma olanak sağlar [Legrini et al., 1993].

Çevre mühendisliğindeki VUV uygulamaları, yoğunlaşmış ve gaz fazındaki organik bileşiklerin parçalanması ile yakından ilgilidir. Örneğin kloro ve/veya floro hidrokarbonlar böyle bir prosedür ile kolaylıkla oksidatif olarak parçalanabilir [Legrini et al., 1993].

VUV fotokimyasal prosesleri, 172 ± 12 nm dalga boyunda, 1000 W gücünde Xe excimer lambalarının geliştirilmesiyle atıksu arıtımında daha sıklıkla kullanılır hale gelmiştir. 190 nm'lik dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji suyu fotolize ederek $\text{OH}^\bullet$ ve $\cdot\text{H}$ radikallerinin artışına neden olmaktadır [Gonzalez et al., 1994]. Bunun yanı sıra hedef maddenin fotohomolizi içinde kullanıldığı durumlarda, suyun VUV fotolizi maddeyi parçalamak veya çözmek için saldırıda bulunan hidroksil radikallerini yüksek verimlilikte üretir.



2.2.4. Yarı İletken Partiküllerin Kullanıldığı Fotokatalitik Oksidasyon

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, bir çok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır [Bahnmann et al., 1991].

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik bozunma prosesi için Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [Malati et al., 1995], [Ha et al., 1996].

Nanoboyutlarda üretilen titanyumdioksit (TiO_2), Çinko oksit (ZnO), demiroksit (Fe_2O_3) güneş ışınlarının etkisi altında beton yüzeyinde biriken ve kirlenmeye neden olan organik moleküllerin parçalanarak yüzeyden uzaklaşmasını sağlayan fotokatalitik malzemelerdir.

Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise, TiO_2 olduğu belirlenmiştir. TiO_2 , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [Mehos et al., 1993]. Ancak son yıllarda ZnO TiO_2 'e alternatiftir.

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletkende kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir [Pelizzetti et al., 1990]. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.



UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2

yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂'in valans bant boşlukları ile OH[•] oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür [Turchi et al., 1990]. Yarı iletkenlerde OH[•] oluşumu iki şekilde sağlanmaktadır:

i. Valans bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla;

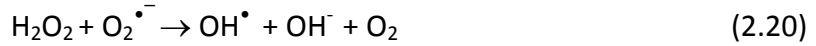


ii. O₂^{•-}'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu (O₂^{•-}) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda O₂^{•-} ile H⁺ reaksiyonundan perhidroksil radikali (HO₂[•]) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



H₂O₂'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH[•] meydana getirmektedir [Pelizzetti et al., 1990]. H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül

yüzeyinde meydana gelen H_2O_2 fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen H_2O_2 fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.



Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir [Tseng et al., 1991].



Günümüzde TiO_2 varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir [Kim et al., 1994].

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde, TiO_2 iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO_2 kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO_2 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspanse halde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır [Haarstrick et al., 1996]. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn H_2O_2) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür [Manilal et al., 1992]. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı

sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.

ZnO de TiO_2 gibi günümüzde pek çok alanda ve fotokataliz olarak kullanılmaktadır. Fiziksel özellikler açısından yüksek kırınım indisi [Park et al., 1968], yüksek ısıl iletkenliği [Özgür vd., 2006], antibakteriyal olması [Zhang et al., 2007; 2009] ve özellikle de UV ışınımıyla olan etkileşimi [Jing et al., 2001], [Zheng et al., 2007] oldukça önemlidir. Geniş bant aralığına (3.2 eV) sahip olan ZnO doğada en kararlı olarak altıgen (hekzagonal) şeklinde, teknik terimi wurtize adı verilen kristal biçiminde kristalleşir [Zhang et al., 2009]. Eğer çinko oksit tamamen hatasız (noktasal hatalar, tane sınırları, safsızlıklar ve dislokasyonlar) üretilebilseydi bugün bir yarı iletken den çok yalıtkan olarak adlandırılacaktı [Hirschwald, 1985].

2.3. Membran Prosesler

2.3.1. Membran Teknolojilerine Giriş

1960'lı yıllarda uygulanmaya başlanan membran prosesleri, ilk olarak deniz suyunun demineralizasyonu için kullanılmıştır. Son 30 yılda membran teknolojilerinin gelişmesiyle membran prosesleri deniz suyu arıtımı, içme suyu eldesi ve atıksu arıtımı gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Membran teknolojisindeki gelişmeyi üç ayrı kısma ayırmak mümkündür. 1950'li yıllar membran sistemlerinin ilk olarak ortaya çıktığı, 1960'lı yıllar araştırmaların yoğunlaştığı dönemdir. 1980 sonrası ise membran proseslerinin endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlandığı dönemdir [Koyuncu, 2001].

Membran belirli türlerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemedir ve gaz ayırımı, katı/sıvı, ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılır.

Membran filtrasyonda, doğada bir yarı geçirgen membrandan basınç farkı nedeniyle molekül taşınımında gerçekleşip duran fiziksel prensipten yararlanır. Burada moleküller veya partiküller; büyüklükleri, ağırlıkları ya da yapıları nedeniyle membranda tutulurlar. Membran; por büyüklüğü, porların yüzeyde dağılımı,

membran yüzeyinde m^2 başına porların sayısı, membran yükü ve kimyasal yapısı ile tanımlanır. Bu faktörler ve filtrasyonda oluşan örtü tabakası (kek), membran filtrasyon sırasındaki madde taşınımını ve verim, kapasite, geri kazanım oranını etkileyerek, aynı zamanda membran filtrasyonunun ekonomikliğini de belirler.

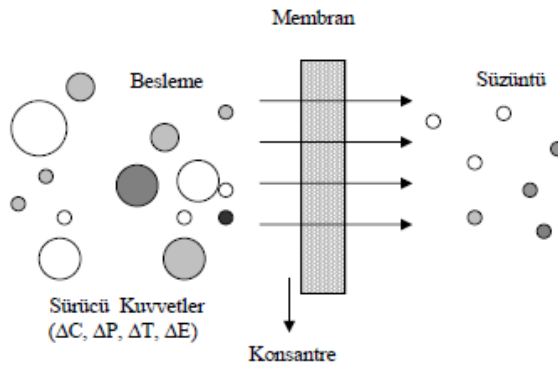
Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılır. Ayırma işlemi iki ana grupta toplanır. Birincisi, çözünmüş maddelerin ayırımı, ikincisi ise tutulmak istenen partiküler maddelerin ayrılmasıdır.

Membranlar genel olarak;

- Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partikül filtrasyonu,
- Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı,
- Sadece iyonik türlerin ayırımı,
- Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı,
- Konsantre çözelti elde etmek

gibi amaçlar için kullanılır [Kural, 2000], [Yalçın, 1998], [Bilstad, 1997].

Membranlarda ayırma işleminde, sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım “süzüntü”, geçemeyen akım ise “konsantre” olarak adlandırılır. Şekil 2.1’de bu akımların şematik gösterimi verilmiştir. Membranlar sürücü kuvvetlerine göre basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olarak dört grupta toplanmaktadır [Koyuncu, 2001].



Şekil 2.1: Membran akımlarının şematik gösterimi.

Membranların performansı, akı, alıkoyma veya seçicilik terimleriyle ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, m³/m².gün veya L/m².saat birimleriyle ifade edilir. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik (alıkoyma) ile yüksek akı istenir [Mulder, 1996].

Membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile doğru orantılıdır. Akı miktarı Darcy kanununa göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır [Koyuncu, 2001];

$$J = \frac{\Delta P}{\mu * R_m} \quad (2.23)$$

J : Akı

ΔP : Membrandaki basınç farkı

μ : Akışkanın viskozitesi

R_m : Membrandaki hidrolik direnci göstermektedir.

2.3.2. Membranların Yapısı

Membran proseslerde kullanılan membranlar ayırma mekanizmalarına, morfolojilerine, geometrilerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Kullanılan membran tipine göre, membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir [Barlas, 2002], [Koyuncu, 2001].

2.3.2.1. Ayırma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma

Membranlar ayırma mekanizmalarına göre porlu, porsuz ve iyon değiştirici membranlar olarak sınıflandırılırlar. Porlu membranlarda konvektif madde taşınımı, porsuz membranlarda çözünme-difüzyon modeli, iyon değiştirici membranlarda ise elektrokimyasal etkiler söz konusudur.

2.3.2.2. Morfolojilerine Göre Sınıflandırma

Membranlar morfolojilerine göre simetrik, asimetrik ve ince filmli kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır. Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10 – 200 µm arasında değişmektedir. Asimetrik membranlar, üniform olmayan bir yapıya sahiptirler ve kalınlığı 10 – 200 µm arasındadır. İnce filmli kompozit membranlar ise asimetrik membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının % 1' i kadardır [Koyuncu, 2001].

2.3.2.3. Geometrilerine Göre Sınıflandırma

Membranlar, geometrilerine göre tabaka ve silindirik tarzlı olmak üzere sınıflandırılırlar. Tabaka membranlar, spiral sarım ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise tüp (tübular) ve boşluklu elyaf (hollow fiber) şeklinde bulunmaktadır. Tüp şeklindeki membranların iç çapı 3 mm'den büyük ve boşluklu elyaf membranların ise 3 mm'den küçüktür.

2.3.3.4. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik veya anorganik olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. Yaklaşık 130 adet polimer membran üretimi için kullanılabilir. Ancak membran ömrü ve proses ihtiyaçları düşünüldüğünde belli sayıda polimer membran üretimi için kullanılmaktadır. Tablo 2.10'da ticari olarak üretilen organik membran türlerinin listesi verilmektedir [Koyuncu, 2001].

Tablo 2.10: Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri.

Malzeme	Uygulama Alanı		
	MF	UF	NF ve RO
Alumina	X		
Selüloz esterler	X		
Selüloz nitrat	X		
Poliamid, alifatik (nylon)	X		
Polikarbonat	X		
Polyester	X		
Polipropilen	X		
Politetrafloroetilen (PTFE)	X		
Polivinilklorür (PVC)	X		
Sinterlenmiş paslanmaz çelik	X		
Selüloz	X	X	
Seramik bileşikler	X	X	
Poliakrilonitril (PAN)	X	X	
Polivinil alkol (PVA)	X	X	
Polisülfon (PS)	X	X	X
Polietersülfon (PES)	X	X	X
Selüloz asetat (CA)	X	X	X
Selüloztriasetat (CTA)	X	X	X
Poliamid (PA)	X	X	X
CA ve CTA karışımı	X	X	X

Anorganik membranlar, organik membranlara göre kimyasal ve termik olarak daha dayanıklıdır. Ana yapım maddelerine göre anorganik membranlar; seramik, cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Anorganik membranların en büyük dezavantajları organik malzemelere göre daha kolay kırılabilmesi ve pahalı olmalarıdır. Bu yüzden geniş kullanım alanına sahip değildir.

2.3.3. Membran Karakteristikleri

Membran performansına, çalışma şartlarının, kullanılan membran tipinin ve sistem tasarımının çok büyük etkisi vardır. Kullanılacak membran tipi belirlenirken göz önünde bulundurulması gereken birçok değişken vardır. Bunlar;

Sıcaklığa Dayanıklılık: Sıcaklık, plastik malzemenin performansını etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Ters ozmoz sistemi, ultrafiltrasyona göre daha hassastır ve ters ozmoz prosesinde sistem verimliliği açısından 25 °C sıcaklıkta çalışılır. En çok kullanılan membran türü olan ve maliyeti diğerlerine göre daha düşük olan selüloz asetat membranlarının 35 – 40 °C' ye kadar dayanıklılığı vardır. Diğer bir membran

türü olan seramik membranlara uygulanan sıcaklık, 800 °C' ye kadar çıkabilmektedir [Barlas, 2002].

Kimyasal Uygunluk: Membran polimerleri kimyasal olarak çözeltiye uygun ve dayanıklı olmalıdır. Çözelti içindeki kimyasal maddelere göre, membranda performans düşüklüğü meydana gelir. Selüloz asetat özellikle kloro karşı dayanıksızdır. Bu sebepten bu tip membranların besleme suyunda klor olmamalıdır.

Basınca Dayanıklılık: Her bir membran türü için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. Düşük basınçtan yüksek basınca doğru membran prosesler; mikrofiltasyon (< 2 bar), ultrafiltasyon (1 - 8 bar), nanofiltasyon (10 - 30 bar), ters ozmoz (10 - 100 bar) olarak sınıflandırılır. Normalden yüksek basınç uygulamaları, membranların yapılarını bozmaktadır.

pH' a Dayanıklılık: Asitlik ve bazikliğin bir belirtisi olan pH, membranın ömrü ve performansı açısından önemlidir. Genelde kullanılan pH aralığı 2 - 8' dir. Selüloz asetat membranları pH' ya çok hassastırlar ve kullanılan pH aralığı 4 – 6' dır. Yüksek pH' larda membran kullanımı sınırlıdır [Barlas, 2002].

Mekanik Kararlılık: Kırılgan membran yüzeyinin yüksek basınçlardan minimum şekilde etkilenmesi için, yüksek basınçların kullanıldığı membranların mekanik dayanıklılığının da yüksek olması gerekir.

Ekonomik Özellikler: Genel olarak membranlar yüksek geçirgenlik, iyi seçicilik, kararlı işletme özelliğine sahip olmalı ve düşük maliyet gerektirmelidir. Ekonomik özellikler membran seçiminde önemlidir.

2.3.4. Membran Prosesler

Membran prosesler önceleri deniz ve kuyu suyu arıtımı için kullanılırken, endüstrinin gelişmesine paralel olarak farklı alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Kullanım alanına ve amacına uygun olarak yüksek akı, yüksek sıcaklık ve kimyasallara dayanıklı ve geniş pH aralıklarında çalışabilen membranlar geliştirilmiştir. İlk kullanıma başlandığı zamanlar pahalı olan membran teknolojisi, yeni gelişmeler ile diğer fiziksel ayırma yöntemleri ile (adsorbsiyon, solvent ayırımı, distilasyon, kristalizasyon, gaz ayırımı, vb.) karşılaştırılabilir hale gelmiştir. Membran prosesler, deniz ve kuyu suyu arıtımının yanı sıra, atıksu arıtımı, saf su ve yumuşak

su üretimi, gıda ve ilaç sanayinde üretimde ayırma işlemleri, petrokimya endüstrilerinde gaz ayırımında kullanılmaktadır [Kural, 2000].

Membran proseslerinin en büyük avantajları; enerji tüketiminin düşük olması, ek kimyasal kullanımını gerektirmemesi, kullanılan ekipmanların basitliği ve işletim kolaylığıdır.

Membran proseslerinin temel kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir [Kural, 2000], [Bilstad, 1997].

- Katı partiküllerin ayrılması
- Çözeltinin konsantre edilmesi
- Atıksudan değerli maddelerin geri kazanılması
- Çok kirli suların arıtılması

Membranlarla arıtma işlemi sürücü kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşir. Sürücü kuvvetler akımın membranın bir tarafından diğer tarafına geçişini sağlar. Bu sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farklarıdır [Mulder, 1996].

Membran prosesler dört gruba ayrılır;

- Mikrofiltrasyon (MF)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Ters Ozmoz (RO)

2.3.4.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon genel bir ifadeyle 0,6 μm 'den daha büyük partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. MF'de sadece porlu membranlar kullanılır. Mikrofiltrasyon membranları "Nominal Por Çapı" ile karakterize edilirler. Nominal Por Çapı, por büyüklüğü dağılımında en çok sayıda bulunan por büyüklüğüdür.

Por büyüklüğünün uygunluğundan dolayı mikrofiltrasyonda asimetric membranlara esas olarak ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden mikrofiltrasyon membranlarının büyük çoğunluğu simetric yapıdadır.

Mikrofiltrasyon membranlarının üretimi için daha çok PP (polipropilen), PTFE (politetrafloretilen), polikarbonat malzeme kullanılır. Ayrıca son yıllarda anorganik (seramik, alüminyum, elik, elyafla güçlendirilmiş karbon) membranlar da kullanılmaya başlanmış bulunmaktadır. Anorganik malzeme öncelikle yüksek mekanik özellikler, yüksek termik ve kimyasal dayanıklılık istendiğinde tercih nedeni olmaktadır. Selülozasetat membranlar 2 - 7,5 pH değerleri arasında ve 15 °C'ye kadar, PA membranlar ise 4 - 11 pH değerleri arasında kullanılmaktadırlar [Barlas, 2002].

MF uygulamalarında, membran direnci düşük olduğu için 0-2 bar basınç farkı ile işletilir. MF' de akım, membran yüzeyine paralel olarak uygulanmakta membrandan geçemeyen konsantre kısım membran yüzeyinde birirmektedir. Zamanla membran yüzeyinde oluşan direnç artmaktadır. Membran filtrasyonu ekonomik olmayan bir konuma geldiği zaman, yani akı değeri azaldığı zaman membran temizlenmekte ya da değıştirilmektedir. Mikrofiltrasyon uygulamalarında karşılaşılan en büyük problem zamanla akıda meydana gelen azalmadır. Bunun sebebi gözenek içlerinde ve membran yüzeyinde çözelti içinde bulunan katı maddelerin birikmesi sonucunda oluşan konsantrasyon polarizasyonu ve tıkanmadır. Bu etkileri azaltmak için çapraz hızı değıştirme, ultrasonik ses dalgaları, titreşimler, elektriksel alanlar ve benzeri çeşitli yöntemler uygulanmaktadır [Koyuncu, 2001].

Son yıllarda su geri kazanımı konusu ağırlık kazandığından, MF membranlarının en yaygın uygulama alanı NF ve RO membranları öncesinde ön arıtma amacıyla kullanımıdır [Koyuncu, 2001]. Ayrıca MF membranları endüstride sterilizasyon, meyve suları, şarap ve bira hammaddelerinin ayrımı, saf su üretimi, fermantasyon, yağ-su karışımlarının arıtımı için de kullanılmaktadır [Zaidi, 1992].

2.3.4.2. Ultrafiltrasyon (UF)

UF 0,1 – 0,01 μm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi partikül boyutlarına bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. UF’de de MF’de olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır.

Ultrafiltrasyon membranlarında por büyüklüğü dağılımını belirlemek pahalı olduğu ve ayrıca ultrafiltrasyonda ayrılacak maddelerin partikül ölçüleri genellikle bilinemediği için burada karakteristik ayırma büyüklüğü olarak “molekül ağırlığı” kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin % 90 – 95’ nin tutulduğu molekül ağırlığı alanı MWCO (Molecular Weight Cut Off) = Ayırma Sınırı olarak verilmektedir. Fakat bu molekül ayırma işlemi, membran ve tutulan madde arasındaki etkileşimler nedeniyle söz konusu membranın ayırma sınırı için mutlak bir ölçü gibi algılanmamalıdır. Daha çok belirli bir ayırma sorunu için membran seçiminde yardımcı olan kalitatif bir büyüklük olarak değerlendirilmelidir. Ultrafiltrasyon membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1.000 - 100.000 D (Dalton) = kg/kmol arasındadır [Rautenbach, 1997]. UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF membranlarıyla 1 - 10 bar basınç farkı arasında çalışılır. Membranda basınç artırıldığı zaman akı da artar ancak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi akıyı sınırlamaktadır. Bunun nedeni, sınır tabakası içinde, membran üst düzeyinde çözünen maddelerin birikmesidir. Bu durum daha sonra membran yüzeyinin tıkanmasına neden olmaktadır [Koyuncu, 2001].

Ultrafiltrasyon membranları tekstil endüstrisinde haşıl maddelerinin ve indigo boyar maddelerinin geri kazanımı, kağıt endüstrisinde ağartma atık sularının konsantre edilmesi, metal endüstrisinde yağ emülsiyonlarının konsantre edilmesi amacıyla kullanılmaktadır [Barlas, 2002].

2.3.4.3. Nanofiltrasyon (NF)

Nanofiltrasyon, özellikle sulu çözeltilerdeki organik maddelerin giderilmesi amacıyla kullanılır. Ters ozmoz ve ultrafiltrasyon arasında yer alır. Ters ozmozda 150 D (kg/kmol) değerinden daha büyük molekül ağırlıklı organik maddeler tutulabilir. Bu ayırma sınırı (MWCO) nanofiltrasyon membranları için 200 D (kg/kmol) değerinin üstündedir. Daha yoğun ve ince olmasına rağmen daha az geçirgen olan membran tabakasının göstermiş olduğu direktten dolayı, MF ve UF'den daha yüksek basınçlarda işletilirler. NF membranları ile 10 – 20 bar arasında çalışılır. NF membranlarındaki giderme mekanizması, ters ozmoz gibi çözünme – difüzyon modeline göre gerçekleştirilmektedir [Koyuncu, 2001].

Nanofiltrasyon membranlarının önemli ve farklı bir özellikleri iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membrandan büyük oranda geçerler. Fakat sülfat ve karbonat gibi iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. Bir tuzun nanofiltrasyon membranından geçebilirliği önemli oranda anyonun değerliğine bağlılık gösterir. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre nanofiltrasyon membranlarında tutulma aşağıdaki sıraya göre artmaktadır [Barlas, 2002]:

Kasyonlar: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}

Anyonlar: NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}

Nanofiltrasyon membranlarının bu seçiciliği, membrandaki negatif yük gruplarından kaynaklanmaktadır. Bunlar elektrostatik etkileşimlerle çok değerlikli anyonların membrandan geçişini engellemektedirler. Buradaki yük gruplarına örnek olarak $-COOH$ veya $-SO_3H$ verilebilir.

Membran üretiminde bu yük grupları aşağıdaki yollarla oluşturulur [Barlas, 2002]:

- Membran polimeri kimyasal işlemlere sokularak
- Yüklü bir polimer ilave edilerek
- Yüklü bir monomer polimerize edilerek

NF membranlarının özellikleri, aşağıdaki tipik kullanım alanlarını oluşturmaktadır [Barlas, 2002]:

i) Bir değerlikli iyonlar geçerken çok değerlikli anyonların tutulması:

- Proses ve içme sularının yumuşatılması.
- İyon değiştirici veya RO tesisleri için ön arıtma olarak.

ii) Bir değerlikli tuzlar geçerken organik bileşiklerin tutulması:

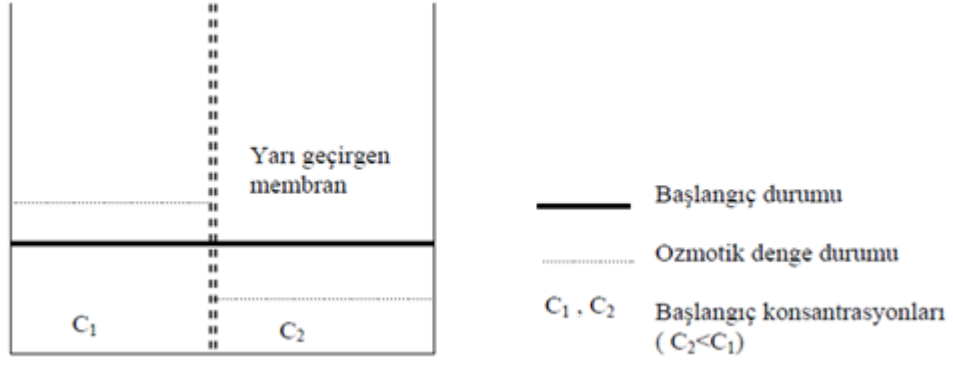
- İçme suyu arıtımı
- Tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularının renk giderimi
- Peyniraltı suyundan laktoz ve proteinlerin tutulması
- Tensid içeren atıksulardaki tuzların giderimi

iii) Sulu çözeltilerdeki düşük ve yüksek moleküllü maddelerin birbirinden ayrılması:

- Şarabın alkolünün giderimi
- Biyolojik arıtma basamağından önce, atıksudaki zor parçalanmış maddelerin ayrılması.

2.3.4.4. Ters Ozmoz (RO)

Ters ozmozun anlayabilmek için doğada sürekli olarak gerçekleşip duran ozmoz olayının esaslarını bilmek gerekir: Farklı tuz konsantrasyonlarındaki iki çözeltinin, ideal durumda sadece çözücüyü (su) geçiren fakat çözünmüş maddeleri geçirmeyen “yarı geçirgen” bir membran ile ayrılması durumunda, çözücü (su) her iki çözeltinin konsantrasyonunu eşitlemek için membrandan geçmeye başlar. Membrandan geçen su, konsantrasyonu yüksek tarafın seyrelmesine ve konsantrasyonu düşük tarafın derişik hale gelmesine neden olur. Aynı zamanda su seviyeleri değişir ve seyrelen tarafta su yüksekliği artarken, konsantrasyonu artan tarafta düşer (Şekil 2.2). Bu durumda oluşan hidrostatik basınç ile daha fazla seyrelme engellenir. Bu dinamik denge durumunda görülen basınç farkı, çözeltinin saf çözücüye karşı ozmotik basıncına (ya da iki farklı konsantrasyondaki çözeltilerin ozmotik basınç farklarına) karşılık gelir.



Şekil 2.2: Ozmoz prensibi.

Ters ozmoz, konsantre çözeltiye çözeltinin ozmotik basıncından daha yüksek basınç uygulanmasıyla ortaya çıkan kütle transfer olayıdır. Böylece su konsantre çözeltiden ayrılıp saf su tarafına akar ve aralarında konsantrasyon farkı bulunan iki faz meydana gelmiş olur. Eğer uygulanan basınç ozmotik basınçtan düşük olursa su seyreltik taraftan derişik tarafa doğru akar [Kural, 2000].

RO membranları bütün çözülmüş organik ve inorganik türleri ayırabilmektedir. Ters ozmoz olayının teorisi, solvent ve çözeltilerin membran üst tabakasında çözüldüğü ve difüze olduğu çözüme-difüzyon modeline dayandırılmaktadır [Koyuncu, 2001]. RO membranlarında 20–100 bar arasında değişen yüksek basınçların uygulanması gerekmektedir. Son yıllarda membran üretiminde meydana gelen gelişmelerle birlikte düşük basınçlı RO membranları da kullanılmaya başlamıştır. Uygulanan basınç, besleme suyuna bağlı olarak 7 bara kadar düşürülebilmektedir.

Ters ozmoz, genel olarak aşağıdaki amaçlar için kullanılır:

- Tuz giderimi ile proses suyu eldesinde
- Deniz suyundan içme suyu eldesinde
- Atıksularda sorun yaratan iyonların uzaklaştırılmasında

Genel olarak kullanılan RO membranları asimetrik ve kompozit yapıdadır. Kullanılan membranlar, kimyasal ve biyolojik etkilere, yüksek sıcaklık ve geniş pH aralıklarına, uzun çalışma sürelerine ve yüksek klor değerlerine dayanıklı olmalıdır.

2.4. Membran Kirlenmesi ve Temizlenmesi

Membranlar seçici geçirgen yapıya sahip olduklarından, besleme çözeltisi içindeki maddelerin (tuzların) membrandan geçişini engellerken, çözücü formundaki suyun membranın öbür tarafına geçmesine izin verirler. Böylece membranın bir tarafında yüksek konsantrasyonlu, diğer tarafında ise (süzüntü kısmı) çok düşük konsantrasyonlu akımlar oluşur. Membran prosese verilen besleme akımı devam ettikçe membran tarafından tutulan maddeler, membran yüzeyinde birikerek yüksek konsantrasyon artışına sebep olurlar. Bu olay, membran yüzeyindeki tuzların konsantrasyonunun aşırı artışı anlamına gelen “konsantrasyon polarizasyonu” olarak adlandırılır. Bu durumda membran yüzeyindeki konsantrasyon, besleme akımındaki konsantrasyon değerinden yüksek olur [Slater et al., 1985]. Bir süre sonra membran yüzeyindeki konsantrasyon birikmesi geri difüze olmaya başlar. Durum daha kararlı hal alır ve iki yöndeki difüzyon birbirine eşitlenir[Yalçın, 1998].

Konsantrasyon polarizasyonun etkileri:

- Membran yüzeyinde ozmotik basıncın artması ve akının azalması.
- Membran yüzeyindeki konsantrasyon artışıyla membran deliklerinin tıkanması ve böylece akı miktarının azalması.
- Membran arıtma veriminin değişmesi.
- Membran kirlenmesi, olarak sıralanabilir.

Membranlar üzerinde oluşan kalsiyum, mantar, polimerler, silis, kum ve kirlетici maddelerin membran yüzeylerindeki gözenekleri tıkanması sonucunda membranlar tam olarak görevini görememektedir. Membran temizliği için kullanılan en yaygın yöntemler kimyasallar ile membranı geri yıkamaktır. Asit ve alkali bazlı kimyasallar genelde tercih edilmektedir. Asidik temizleyiciler demir ve inorganik kalıntıları kaldırmak için kullanılır ve yaklaşık 2-3 pH da yapılmaktadır. Alkali temizleyiciler biyolojik maddeleri, organik ve silika kalıntılarının kaldırmak için kullanılır ve yaklaşık 10-11 pH da yapılmaktadır.

2.5. Fotokatalitik Membran Prosesler

İleri oksidasyon prosesleri, atıksu ve içme sularının dezenfeksiyonu ve arıtılmasında kullanılan en yeni yöntemlerden biridir. Özellikle katalist madde olarak titanyum dioksit kullanıldığı ve foton kaynağı olarak güneş yada UV ışınlarının kullanıldığı pek çok sistem özellikle son yıllarda artan bir hızla tasarlanmaktadır.

Hibrit fotokatalitik membran reaktörler genellikle fotokatalitik membran reaktörler olarak bilinirler (PMR). Membran sistemler hibrit prosesler oldukları için fotokatalitik reaktörlerle çeşitli şekillerde kullanılabilirler. Batık tasarlanmış membran reaktörlerde iki farklı reaksiyon tabakası bulunur. Reaktör içerisindeki TiO_2 içeren bölme hareketli bir parçadır ve çıkarılabilir. Diğer tasarımlarda fotokatalist maddeler membran üzerinde bulunabildikleri gibi reaksiyon suyunda askıda halde de bulunabilirler.

Batık membran reaktörler fotokatalist madde kaybı olmadan sürekli olarak çalıştırılabilirler. Aynı zamanda su seviyesi kontrol edilebilir. Reaksiyon suyu içerisindeki farklı organik maddeler batık membran bariyerine çarparak buradaki fotokatalitik destekli sistemde okside edilirler.

Fotokatalitik maddelerin immobilize halde bulunduğu batık membranlarda fotokatalitik reaksiyonlar membran yüzeyinde ya da membran içerisindeki porlarda gerçekleşir. Çıkış suyunda hedeflenen koloidal madde büyüklüğüne göre mikrofiltrasyon ya da nanofiltrasyon sistemleri kullanılabilir. 0.1-5 μm arası çaplardaki koloidal maddelerde mikrofiltrasyon kullanılır. Daha önce kullanılan immobilize batık reaktörlerde süspansiyon batık reaktörlere göre daha yüksek verimde kontaminant madde oksidasyonu yapıldığı raporlanmıştır. Ancak bununla birlikte UV ışığı ve hidroksil radikalleri ile birlikte aynı zamanda membran zarı yapısında da şiddetli bozulmalar olabildiği rapor edilmiştir. Bu sebepten dolayı fotokatalitik maddelerin süspansiyon halde bulunduğu sistemlerin kullanımının daha yararlı olacağı belirtilmiştir.

Bu tarz batık membran reaktörler ile su fazı içerisinde okside edilebilecek maddeler literatürde şöyle sıralandırılmıştır; fulvik asitler, boyalar, fenoller ayrıca gri sular ve nehir sularıda bu sistemler arıtılabilirler.

Bu tarz sistemlerdeki önemli sorunlardan biri filtrasyon basıncıdır. Bu sorun filtrasyon hızını ve işletme maliyetlerini de etkilemektedir. Küçük boyutlarda fotokatalist maddelerin kullanımının işletme maliyetlerini arttırdığı bilinmektedir. Hem MF hemde UF membran filtrasyonunda çok küçük çaplı katalist madde kullanımı filtre kirlenmesine ve filtrenin yeniden kullanımının zorlaşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca yüzey yükleri özellikleri ile de katalist parçacıklarının membran yüzeylerini tıkaması engellenebilir. [Xi and Geissen, 2001] izoelektrik noktadaki TiO_2 'leri çeşitli pH' larda çapraz akışlı MF' da kullandıklarında düşük bir akış meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. TiO_2 'nin koagülasyonu ve flokülasyonu pH tarafından kontrol edilir, bu da akışı etkiler. Bu işletim sorunu TiO_2 'nin uygun izoelektrik noktasında pH' ı sabitlemek için uygun elektrolitlerin suya eklenmesi ile giderilir.

Uygulama alanındaki farklılıklar, kullanılan ışık kaynağı ve miktarı ile fotokatalist maddelerin kullanım şekline bağlı olarak çeşitli tiplerdeki fotokatalist reaktörler kullanım alanı bulabilmektedirler [Çevre ve Ekoloji, 2012].

2.5.1. Membran Fotoreaktörlerle Yapılan Çalışmalar

Tekstil ve ağaç işleme endüstrisi atık suları yüksek konsantrasyonda KOİ değerleri ve renk bulunan tehlikeli kimyasal içerirler. Bu atık suların baskın kirleticisi reaktif boyalar ve kalıcı organik kimyasallar olup, tekstil baskı ve kağıt sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır [Banat et al., 1996], [Forgacs et al., 2004]. Boyar atıklar çeşitli şekillerde olumsuz çevresel etkilere neden olabilir ve bu boyalar birçok nehir ve su yollarındaki organizmalarda akut ve/veya kronik etkilere neden olabilir. Bu tür atıklar aynı zamanda biyolojik olarak parçalanmaya karşı dayanıklıdır. Bu nedenle sıvı atıkların böyle renkli ve toksik etkileri önemli bir çevre sorunudur. Birçok ülke ve bölgede yüksek kirletici içeriği yüksek atık suların nihai deşarjında, atıkların organik giderimi üzerine sıkı çevre yönetmelikleri vardır [Santos et al., 2007], [Patterson, 1991], [Vandevivere et al., 1998], [Rauf et al., 2009], [Oppenlander, 2003].

Sulu çözeltilerden çöktürme, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, filtrasyon ve elektrokimyasal arıtım yöntemleri gibi arıtma teknolojileri organik kimyasalların giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler arasındadır [Vandevivere et al.,

1998], [Rauf et al., 2009], [Oppenlander, 2003], [Parsons, 2004]. Tüm bu yöntemlerin eksik iyon giderme, yüksek enerji gereksinimleri ve toksik çamur ya da daha fazla bertaraf gerektiren diğer atık ürünleri üretme gibi önemli dezavantajları vardır. İleri oksidasyon prosesleri verimliliği ve kolay uygulanabilirliği açısından son yıllarda atık sulardan toksik kimyasalların uzaklaştırılması için uygun bir yöntemdir [Bhatkhande et al., 2001], [Gaya et al., 2008], [Pera-Titus et al., 2004].

Fotokatalitik proseslerde atıksu arıtımı için yaygın olarak askıda toz ve immobilize (sabit) yarıiletken sistemler ile çalışılmıştır. Fotokatalitik parçalanma verimliliği, başlıca TiO_2 ve ZnO yarı iletkenlerinin tür ve yapısı, kirletici konsantrasyonu, aydınlatma süresi ve ışık yoğunluğu, pH, sıcaklık gibi birçok parametre tarafından etkilenmektedir. Yarı iletkenin türü ve foto reaktör tasarımı çeşitli avantajlar sunmaktadır ki bunlar; adsorpsiyonda geniş yüzey alanı ve reaksiyonu, yüksek parçalanma oranı, sonsuz kütle transferi ve basit reaktör konfigürasyonu vb. dir [Konstantinou et al., 2004], [Ray et al., 1998], [Konyar vd., 2012].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, fotokatalitik ve membran prosesleri birlikte kullanılarak membran fotokatalitik reaktör (MFR) sistemleri olarak incelenmiştir [Mozia et al., 2010], [Erdei et al., 2008], [Huang et al., 2007], [Huang et al., 2008]. Membran fotokatalitik reaktör (MFR) atıksudan arıtılan suyu ayırmakta ve fotoreaktör içerisinde toz halinde olan yarıiletken kaybını en aza indirmektedir.

Yapılan bir çalışmada, TiO_2/UV fotokatalitik oksidasyon potansiyeli DOM ile membran kirlenmesini kontrol etmek için değerlendirilmiştir. DOM'un (doğal organik madde) parçalanma kinetiği ticari TiO_2 katalizör kullanılarak araştırılmıştır ve TiO_2 miktarı, başlangıçtaki TOK konsantrasyonu gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. Reaksiyon kinetiği TiO_2 dozlamasıyla arttığı, ancak başlangıç TOC konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. TOK giderimi oranı nispeten düşük olsa da, TiO_2/UV prosesi membran kirlenme kontrolünde DOM'la çok etkili olmuştur. 0.5 g/L TiO_2 kataliz konsantrasyonunda, MF ve bir UF membranlarındaki kirlenme arıtmadan 20 dk sonra tamamen giderilmiştir. Yapılan bu çalışmayla ilgili sonuçlar TiO_2/UV fotokatalitik oksidasyonun MF ve UF sistemleri için umut verici bir ön arıtım yöntemi olduğunu göstermiştir [Mozia et al., 2010].

Başka bir çalışmada kullanılan reaktörün kritik işletme şartları incelenmiştir. İşletme sırasında membran yüzeyine tutunan TiO_2 katalizörüne iri kabarcıklı havalandırmaya karşı, askıda olan katalizör ince kabarcıklı ortamda havalandırma büyük önem taşımaktadır. Reaktör içindeki sirkülasyon akışının, katalizörün düşmesini önlemede kaçınılmaz bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Reaktör içinde 2 gün sonra ön filtrasyonla batık membran modülü $0.1 \mu\text{m}$ gözenek boyutuna sahip toz katalizler başarılı bir şekilde korunur [Erdei et al., 2008].

Diğer çalışmada, düz politetrafloroetilen (PTFE) membran modülü hibrit membran fotokatalitik reaktör çalıştırmak için TiO_2 kullanılarak fotokatalitik reaktör içine daldırılmıştır. Uzun zamanlı MFR performansında kirletici olarak Reaktif Black 5 (RB5) boya kullanılmış ve giderilen boya miktarı başına enerji tüketimi başlangıç boya konsantrasyonuna olan etkisi inceleyerek değerlendirilmiştir. Reaktörün performansını etkileyen farklı işletme parametreleri de incelenmiştir. Başlangıç RB5 konsantrasyonuna bağlı olarak yaklaşık 82-100% renk, 45-93% TOK ve 50-85% oranında KOİ gideriminde başarıya ulaşılmış ve hidrolik bekletme süreside (HRT) 4 saat elde edilmiştir. Belli bir sınıra kadar boya konsantrasyonu arttıkça mg başına bozunan boyanın enerji tüketimi azalmış ve daha sonra neredeyse sabit kalmıştır. Sürekli MPR deneyleri işletilmesi sırasında TiO_2 partikül boyutunun ($0.1-40 \mu\text{m}$) aralığında değiştiğini ve boyut dağılımının oldukça etkili ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu reaktör tipinde, boya bozunmasında fazla verim kaybı olmadan katalizör etkili bir şekilde tekrar kullanılabilir. Reaktör çalışma koşullarında en önemli durum membran yüzeyinde katalizin birikmesini azaltmak ve katalizörü askıda tutmaktır [Huang et al., 2008].

Diğer bir çalışmada ise DOM'un giderilmesi için ultraviyole (UV) ışığı altında TiO_2 fotokataliziyle kaplanmış UF membranların performansını ve muhtemel membran kirlenmesinin azaltılması incelenmiştir. Deneyler ısıya dayanıklı seramik disk UF membranları ve doğal olarak oluşan organik maddeleri temsil eden hümik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Membran boyutları 1, 15 ve 50 kDa arasında olup, ultraviyole ışığı altında kaplamanın etkisini incelenmiştir. Ticari hümik çözelti UF membran ile ayırmaya (kesikli proses) tabi tutulmuş; DOM'un moleküler ağırlık dağılım etkilerini UF membran kirlenmesi üzerinde incelemek için jel filtrasyon kromatografisi (moleküler eleme) kullanılmıştır. Kaplama yapılmayan membranlar

ile TiO_2 kaplı membranlar karşılaştırıldığında, UV254 (ultraviyole ışığı $\lambda = 254 \text{ nm}$) ışığında benzer çıkış suyu kalitesi ile akıda daha fazla düşüş görülmektedir. UF membranının humik maddeleri önemli ölçüde giderebilmesine rağmen, fotokataliz sonuçlarında süzüntü akısının performans hızı zayıf kalmıştır [Huang et al., 2007].

Bir çalışmada, Bisfenol-A (BFA) içeren suları arıtmak için düşük basınçlı hibrit batık membran modülü ve askıda olarak toz fotokataliz kullanılmıştır. pH, havalandırma hızı, titanyum dioksit (TiO_2) ve başlangıç BFA konsantrasyonunun etkisi kesikli kinetik deneylerle incelenmiştir. Bu çalışmalarla, sürekli deneyler için batık fotokatalitik membran reaktör (BFMR)'de pH 4, TiO_2 0.5 g/L ve havalandırma hızı 0.5 L/dk olarak optimize edilmiştir. Başlangıç BFA konsantrasyonunun etkisi 5-50 ppm aralığında Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetiğiyle çalışılmıştır. 2 saat bekleme süresi, 100 L/m²sa süzüntü akısıyla 10 ppm BFA mineralizasyonunun, 90 ve 120 dakika sonra sırasıyla %97 ve %90 'dan fazla bozunma verimlerine ulaştı. Filtrasyon akısının ve kesikli süzüntünün etkisi, BFMR'nin verimi ve membran performansının sürdürülebilirliğinde arıtılan suyun üretim oranı hızı da ayrıca çalışılmıştır. BFMR performansında başlangıç BFA konsantrasyonunu düşürmede basit CSTR modeli başarılı olmuştur. BFMR düşük konsantrasyonlardaki organik kirleticileri gidermek için daha etkin maliyet potansiyeline sahiptir [Damodara et al., 2010].

Fotokatalitik membran reaktör uygulaması (FMR) foto bozunmada umut verici bir yöntemdir. Literatürde basınç sürürlü membran teknikleri nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) gibi FMR ile fotokataliz kullanılmaktadır. Bu membran teknikleri uygulamasında membran kirlenmesi, özellikle UF ve MF membranlarında, ciddi sorun teşkil etmektedir. Yapılan bu çalışmada sulu çözeltilerdeki organik kirleticilerin giderilmesi için fotokataliz ve membran distilasyon (MD) birlikte kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada kirletici olarak ticari boya (Asit Kırmızı 18) ve titanyum dioksit Aeroxide1 P25 (Degussa, Almanya) fotokataliz olarak kullanılmıştır. Araştırmanın ilk basamağında, TiO_2 varlığında süzüntü akısının etkisi araştırılmıştır. Katalizör konsantrasyonunu dikkate almadan TiO_2 P25 ilavesinin distilasyon akısını etkilemediği görülmüştür. En iyi proses koşullarını belirlemek amacıyla fotokatalitik konsantrasyonu ve besleme çözeltisinin sıcaklığı gibi kesikli deneyler yapılmıştır. Bu deneyler neticesinde, TiO_2 konsantrasyonu 0.3 g/dm³ ve reaktör içindeki besleme sıcaklığı 333 °K olarak

belirlenmiştir. Hibrit fotokatalitik MD prosesi eş zamanlı olarak yürütülmüştür. Proses performansından 5 saat sonra ticari boya tamamen giderilmiş, TOK konsantrasyonu ise yaklaşık % 80 düşürülmüştür [Mozia et al., 2005].

TiO₂/Al₂O₃ kompozit membranlar sol-jel tekniği ile koloidal titanyum sollarla başarıyla kaplanarak fotokatalitik etkiye ulaşılmıştır. Sol-jel prosesinin ön incelemesi olarak, membran karakterizasyonu ve kompozit membran stabilizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD), IR-spektrumu (infrared spektrum) analizleri yapılmıştır. Kirletici olarak yapay Direct Black 168 kullanılmıştır. Sadece UV ışını ile Black 168 giderilmesinde % 70 başarıya ulaşmıştır ve tek başına membran filtrasyonla sürekli sistemde 300 dakika sonra % 65 başarıya ulaşmıştır. Membran teknikleri ile fotokataliz birleştirilerek, boya giderme verimi belirgin şekilde artmış ve 300 dakika sonra verim % 82' lere ulaşmıştır. Boya fotokatalizle tamamen giderilmemesine rağmen, boyadaki bozunma membran kirlenmesini önlemiş ve membran akısı üzerinde olumlu etkiye sebep olmuştur. 100 mg/L Direct Black 168 boya çözeltileri, sürekli prosesle 82 L/m² saat lik süzüntü akısıyla başarılı bir şekilde arıtılmıştır. TiO₂/Al₂O₃ içerikli kompozit membran fotokatalitik fonksiyon için su arıtma alternatif olmuştur [Zhang et al., 2006].

Hibrit fotokataliz-membran ayırma prosesi (laboratuvar ölçekli pilot bir sistem) doğal organik maddelerin (DOM) tipik refrakter bileşenleri olan Hümkik Asitlerin (HAs) bozunmasında başarılı bir çalışma olarak gösterilmiştir. Fotokatalitik membran reaktör (FMR) batık ultrafiltrasyon (UF) modülü ile TiO₂ katalizör konsantrasyonu 0.75 g/L ve UVA ışınım akısı 15.1 J/s, besleme suyu HA konsantrasyonu 5.0 ve 10.0 mg/L olup sürekli modda çalıştırılmıştır. Yapılan deneylerde yeterince geniş bir pH aralığında (yaklaşık 3.5-7.0) HA mineralizasyon oranları görülmüş, optimum olarak yaklaşık pH 5.5 te daha yüksek HA mineralizasyon verimleri tespit edilmiştir. Genel proses giderim verimi (HA oksidasyonu ve UF membran rejeksiyonunu içeren) fotokatalitik oksidasyon ve membran filtrasyonun sinerjik etkisinin sonucu olarak daha yüksek olmuştur. HA aromatik halkalarındaki bozunmalar, oluşan potansiyel dezenfeksiyon yan ürünlerinde (DBPs) azalmalar daha yüksek olmuş, spesifik olarak UVA₂₅₄ giderme verimi hemen hemen yapılan tüm çalışmalarda % 95'ten daha fazla olmuştur [Patsios et al., 2013].

Sulu çözeltide azo boyalarının bozulması (Asit Kırmızı 18, Asit Sarı 36 ve Direct Yeşil 99) için bağlantı fotokataliz ve doğrudan temas membran distilasyon (DCMD, MD) olasılığı üzerinde soruşturma sonuçları açıklanmıştır. Fotokataliz olarak TiO_2 Aeroxide[®] P25 (Degussa, Almanya) kullanılmıştır. Bu besleme distilat akısına TiO_2 P25 eklemek bağımsız olarak uygulanan katalizör konsantrasyonu, etkilemedi olduğu bulunmuştur. MD işlemi fotokatalist partiküllerin ayrılması çok etkilidir. Deneyden 5 saat sonra, distilat bulanıklığı, kullanılan TiO_2 'ye bakılmaksızın, ultra saf suyla benzer şekilde ölçülmüştür. Fotobozunmada en yüksek verimliliği Asit Kırmızı 18 ile elde edilmiş ve en zor bozulan boya kullanılan tüm boyalar içinden en düşük molekül ağırlığına sahip olan Acid Yellow 36 olmuştur. Besleme çözeltisinin bileşimi nispeten distilat ürünün kalitesini etkilemiştir. Uçucu bileşikler arasında, toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonu ölçümleri ile membrandan bazı organik bileşikler geçtiği görülmüştür [Mozia et al., 2007].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Gebze’de bulunan ağaç işleme endüstrisinden temin edilen MDF (Medium-Density Fiberboard) atıksuyu ve Tekirdağ Çorlu’da bulunan bir tekstil fabrikasından temin edilen reaktif yıkama banyosu ve neon yıkama banyosu atıksuları kullanılarak fotokatalitik ve membran proseslerin birleştirilip hibrit membran fotokatalitik reaktör sistemi için, ticari iki farklı katalizör ile katalizör seçimi ve yükü belirlenmiş, UVA ve UVC dalga boyları eşliğinde renk ve KOİ giderim verimi çalışılmıştır.

Deneyler kesikli ve sürekli UF membran modülü ile iki şekilde yapılmıştır. Yapılan fotokatalitik kesikli deneylerde yarı iletken katalizör tipi, UV dalga boyu etkisi, katalizör miktarı, atık konsantrasyonu, sürekli deneylerde ise membran akısı parametresi ve seçilen optimum katalizörün tekrar kullanımının renk ve KOİ giderim verimine etkisi incelenmiştir.

KOİ giderimleri kapalı reflüks titrasyon metodu ile ölçülmüştür [Eaton et al., 2005]. Renk ölçümü ise her iki atıksu için DR 3800 spektrofotometre cihazında numuneler 10 mm olan quartz hücreye konularak anlık olarak yapılmıştır.

Renk ve KOİ giderim verimleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$GV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (3.1)$$

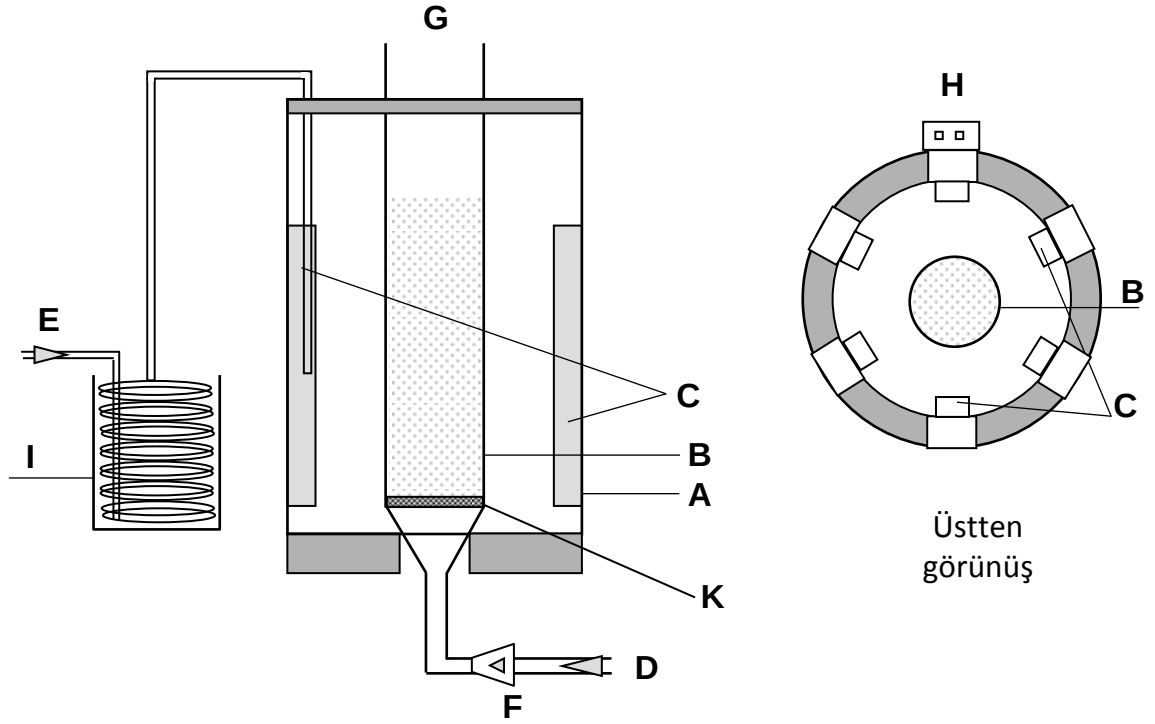
Burada; GV renk veya KOİ giderim verimi (%), C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve t anındaki giriş KOİ veya renk konsantrasyonlarıdır.

3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Hibrit membran fotokatalitik oksidasyon prosesinde; fotoreaktör, UVA ve UVC lambaları, tekstil ve MDF endüstrisi atıksuları, ZnO ve TiO₂ katalizörleri, UF ve X20 membranlar ve gerekli olan diğer kimyasal maddeler ile gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

3.1.1. Kesikli Deney Düzenekleri ve Optimizasyon

Tekstil ve MDF Atıksularının kesikli deneysel aşamalarında 500mL kapasiteli kesikli iki tip reaktör kullanılmıştır. UVA lamba sistemi ile kullanılan reaktör kolon tip olup pyrex camdan yapılmıştır, hava girişi kolonun tabanında yer alan fritz bir filtre vasıtasıyla alttan verilmektedir ve böylece reaktör içindeki çözelti ve katalizör karışımı sağlanmaktadır. UVC lamba sistemi ile kullanılan reaktör ise quartz malzemeden yapılmış bir tüp şeklindedir, hava girişi ince cam boru ile reaktör dibine üstten besleme ile yapılmış, çözeltideki karışım ise manyetik karıştırıcı vasıtasıyla sağlanmıştır. Pyrex reaktörün boyutları; 50 cm boyunda ve 4.5 cm çapındadır. Quartz reaktör ise 50 cm boyunda ve 4.5 cm çapındadır. Hem pyrex kolon hem de quartz tüp içindeki 500 mL'lik çözeltinin yüksekliği 30 cm kadardır. Proseste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 34 cm ve çapı 14 cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır. Fotokatalitik oksidasyonda kullanılan reaktörlerin Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de şematik gösterimi verilmiştir.



A: Lamba düzeneği

B: Pyrex reaktör

C: UVA Lambalar

D: Hava musluğu

E: Soğutucuya hava girişi

F: Debi Metre

G: Numune alma noktası

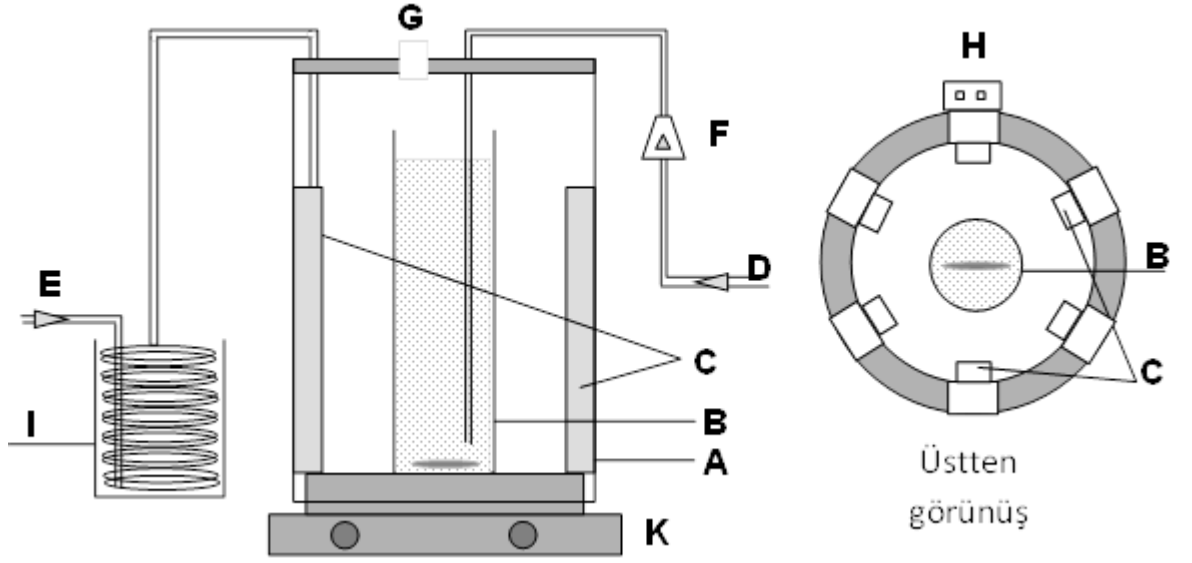
H: Açma-kapama anahtarı

I: Soğutma kabı

K: Fritz Filtre

Şekil 3.1: Fotokatalitik oksidasyon prosesinde UVA ışığı uygulanarak kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi.

Fotokatalitik deneylerde reaktördeki işlem süresince zamana bağlı olarak lambalardan ortaya çıkacak sıcaklık artışını önlemek amacıyla buz banyosu konmuştur ve bu buz banyosu vasıtasıyla reaktörle lambalar arasında soğuk hava sağlanarak çözelti sıcaklığı 25-30 °C arasında tutulmuştur.



A: Lamba düzeneği

B: Quartz reaktör

C: UVC Lambalar

D: Hava girişi

E: Soğutucuya hava girişi

F: Debimetre

G: Numune alma noktası

H: Açma-Kapama anahtarı

I: Soğutma kabı

K: Manyetik karıştırıcı

Şekil 3.2: Fotokatalitik oksidasyon prosesinde UVC ışığı uygulanarak kullanılan reaktör sisteminin şematik gösterimi.

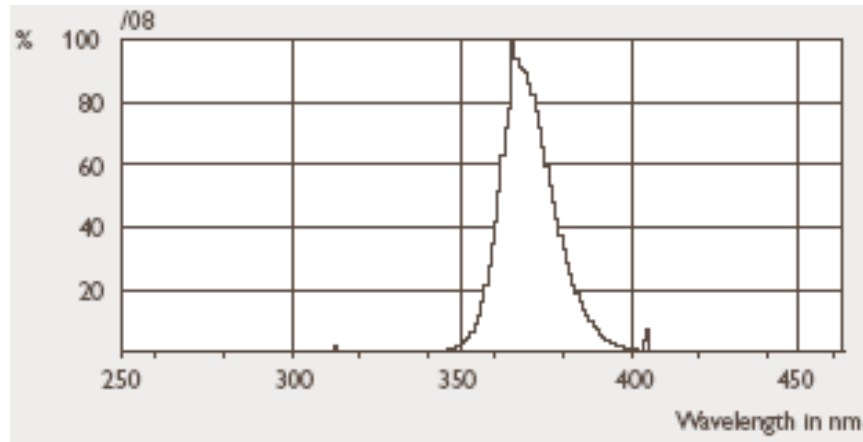
Proseste güneş enerjisi verimliliğini kullanmak amacıyla UVA dalga boyunda çalışmak hedeflenmiştir, UVC ile dalga boyu etkisi kıyaslanmıştır. Güneş enerjisi UV dağılımı $E_{ex}=1367 \text{ Wm}^{-2}$ ile ilgili bağlı değerler [Ryer, 1997] spektrumu verildiğinde (Tablo 3.1) spektrumun enerji dalga boyu dağılımı olarak UVA %7, UVB ise %1.5 verilmektedir [Vanloon et al., 2000]. Güneş enerjisinden gelen UVC dalga boyu ise stratosferde tutulduğundan yeryüzüne ulaşmamaktadır.

Tablo 3.1: Yeryüzü dışında var olan güneş ışığı bağıl spektral dağılımı (E_{ex}) için fotokimyasal olarak 400nm dalga boyu altında geçerli dalga boyu aralığı.

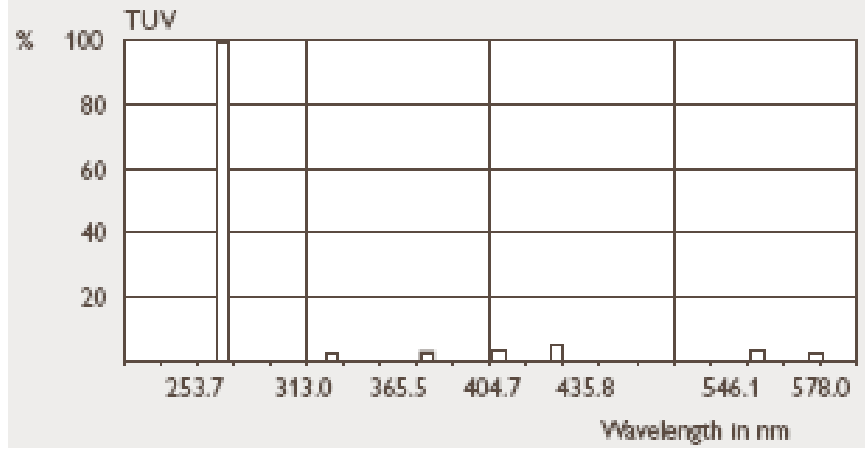
Dalga boyu aralığı (nm)	$E_{ex}=1367\text{Wm}^{-2}$ ile ilgili bağıl değerler
315-400 (UVA)	7%
280-315 (UVB)	1.5 %
< 280	0.5%

Bu sınıflandırmaya göre, başlıca 254 nm dalga boyunda UVC ışık yayan, uzunlukları 21,2 cm ve çapları 15 mm olan 6 adet 8 W'lık Philips TUV G8 T5 lambalar; diğerleri ise başlıca 365 nm dalga boyunda UVA ışık yayan, aynı ebatlarda 6 adet 8 W'lık Philips TL UVA White Actinic BL lambalar kullanılmıştır.

UV lambaların üreticisinin (Philips) öngördüğü dalga boyu spektral dağılımları her bir lamba için (UVA ve UVC) Şekil 3.3. ve 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.3: UVA dalga boyu dağılım spektrumu.



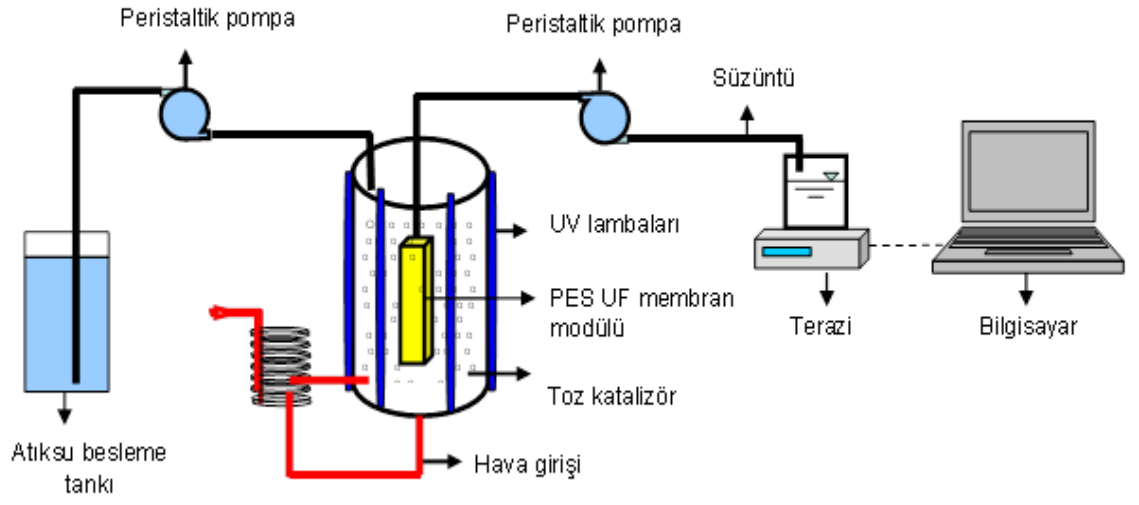
Şekil 3.4: UVC dalga boyu dağılım spektrumu.

UVA ve UVC lambaların ışık şiddetleri sırasıyla UV light meter Lutron cihazıyla UVA–365 ve UVC–254 sensörleriyle kullanılan reaktörler içinde ölçülmüştür. 6 adet UVA lambası için ölçülen ışık şiddeti $3.51 \text{ (mW/cm}^2\text{)}$ ve 6 adet UVC lambası için elde edilen ışık şiddeti değeri ise $3.17 \text{ (mW/cm}^2\text{)}$ 'dir.

Ayrıca fotokatalitik proseslerde TiO_2 'in kullanımına literatürde çok daha yoğun rastlanmaktadır. ZnO 'da TiO_2 gibi aynı değerlik bant aralığı ve yarı iletken özelliğe sahiptir. Ülkemizde de üretimi olması yüzünden ZnO kullanımının TiO_2 kadar verimli olduğunu göstermek ekonomik verim açısından önem taşımaktadır.

3.1.2. UF Membran Modülü İle Yapılan Sürekli Deneyler

Sürekli deneyler kesikli UVA deneylerine benzer 50 cm boyunda ve 5 cm çapında 500 mL kapasiteli pyrex reaktörde gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde pleksi malzemeden yapılan UV lamba sistemi reaktörün üstüne yerleştirilmiştir. Fotokatalitik deney bitiminde reaktöre peristaltik pompa vasıtasıyla bir yandan atıksu beslenirken, bir yandan da pyrex reaktörün içine daldırılan batık membrandan arıtılan su çekilmektedir. Terazı üstüne konulan beherle toplanan süzüntü bilgisayara aktarılarak membran akısı hesaplanmıştır. Bu deneyler kesikli deneylerin bitiminde; kataliz tipi ve konsantrasyonu, atıksu konsantrasyonu, ışık tipi gibi optimum şartlar belirlendikten sonra yapılmıştır.

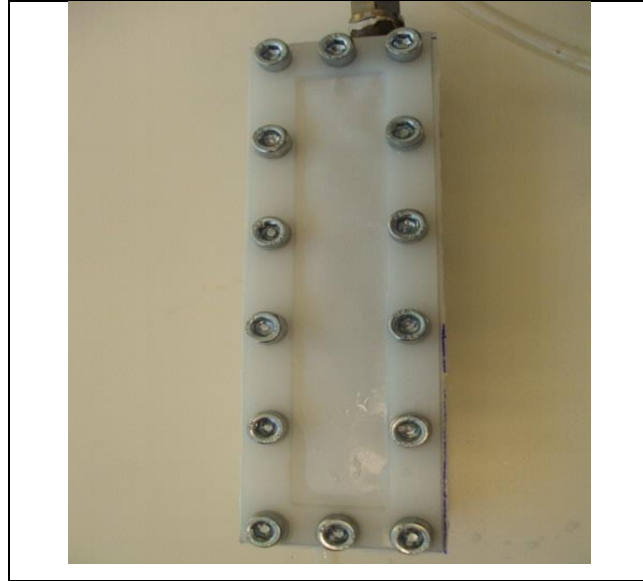


Şekil 3.5: Sürekli deneylerin yapıldığı membran fotokatalitik reaktör MFR deney düzeneği.

Sürekli deneylerin yapıldığı proses şeması Şekil 3.5, kullanılan membran özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.6’da ise membran modülünün fotoğrafı gösterilmektedir.

Tablo 3.2: UF 150 membran ve membran modülünün özellikleri.

UF 150 Membran Özellikleri	
Membran malzemesi	PES (polyethersulfone)
Üretici Firma	Microdyn-Nadir GmbH
Membran konfigürasyonu	Düz tabaka
MWCO (nominal) [kDa]	0.04 μm (~ 150 kDa)
Saf su akısı [$\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$]	> 200
Modül Özellikleri	
Modül konfigürasyonu	Düz tabaka
Etkili membran alanı	25 cm^2
Modül malzemesi	Teflon
Modül boyutları (E $\times$ B)	4.2 $\times$ 14



Şekil 3.6: UF150 membran ve membran modülünün fotoğrafı.

3.1.3. Ters Ozmos Deneyleri

Sürekli deneyler sonucunda tekstil ve MDF atıksularının kalitesini iyileştirmek için UF çıkış suyu bir diğer membran olan X20 ters ozmoz membranı kullanılarak KOİ değerleri düşürülmüştür. Ticari E.I. DuPont de Nemours şirketi çıkışlı polyamid ince film olan X20 membranı organik kirletici gideriminde, düşük basınçta çalıştırılan ters

osmoz membrandır. Sürekli deneyler bitiminde atıksular 25 bar basınç altında, 300 mL kapasiteli paslanmaz çelikten yapılan dead-end filtrasyon (Model HP4750 Sterlitech, USA) ile arıtılmıştır. Membran takılmadan önce yarım saat membrandan saf su geçirilmiş ve membran sıkıştırılmıştır. Membranın etkili alanı 14.6 cm² olup 1 saat boyunca bilgisayara bağlanarak dakikada bir data alınıp akısı gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda akı, KOİ, pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür.

3.2. Kullanılan Tekstil ve MDF Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

Çalışmada kullanılan MDF (Medium-Density Fiberboard) atıksuyu Gebze’de bulunan ağaç işleme endüstrisinden, tekstil atıksuları (reaktif yıkama banyosu ve neon yıkama banyosu atıksuları) ise Tekirdağ Çorlu’da bulunan bir tekstil fabrikasından temin edilmiştir.

Tablo 3.3: Kullanılan atıksuların özellikleri.

Parametre	Neon yıkama Banyosu	Reaktif yıkama banyosu	MDF
pH	3±0.5	9±0.5	5.5±0.5
İletkenlik (µS/cm)	1200±18	1415±16	884±20
AKM (mg/L)	95±10	20±14	360±30
KOİ (mg/L)	2050±50	600±15	3000±10
Renk	Kırmızı	Mor	Kahverengi

3.3. Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda katalizör olarak Sigma–Aldrich markalı ticari ZnO (partikül boyutu < 1 μ) ve ticari TiO₂ (P-25 Degussa) kullanılmıştır. Deneyler boyunca ZnO, TiO₂ ve her ikisinin eşit oranda karışımı denenmiş ve katalizör etkileri çalışılmıştır.

3.4. Kullanılan Ekipmanlar

- Fotometre Cihazı (Hach-Lange DR 3800)
- UV light meter (Lutron) (UVA-365 ve UVC-254 sensörleri)
- pH Metre (WTW 340i)
- Hassas Terazî (And)
- Saf su cihazı (Smart2 Pure Water Treatment Equipment)
- Santrifüj (Beckman Coulter Allegro 64R)
- Termoreaktör (Giant QBH2)
- Etüv (Mettler)
- AKM Düzenegî
- SEM cihazı (SEM, Philips XL30 SFEG)
- X-ray diffraction (XRD) cihazı (Bruker D8 Advance)

4. TARTIŞMA ve DEĞERLENDİRME

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamaların amacı; MDF ve boyama banyolarından kaynaklı tekstil endüstrisi atıksularının batık membran fotokatalitik reaktör kullanarak renk ve KOİ giderim verimlerinin incelenmesi ve fotokatalitik oksidasyon sonucu toz olarak kullanılan katalizörün membran prosesler sayesinde daha uzun süre katalizör kaybı olmadan kullanılabilmesinin araştırılmasıdır. Aynı zamanda fotokatalitik proses sayesinde önemli bir sorun olan membran kirlenmesinin önlenmesi amaçlanmıştır. Bu sayede hem katalizör hemde membranın etkin olarak tekrar kullanımı sağlanmaktadır.

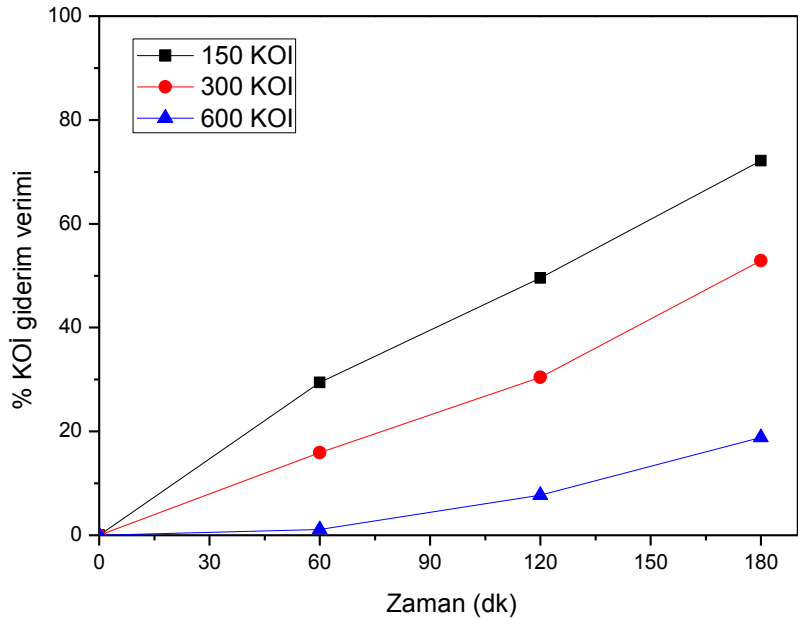
4.1. MDF ve Tekstil Atıksuyunun Kesikli Olarak Fotokatalitik Arıtımı

4.1.1. Giriş Atıksu Konsantrasyonu, Işık Tipi ve Fotokatalizörün Etkisi

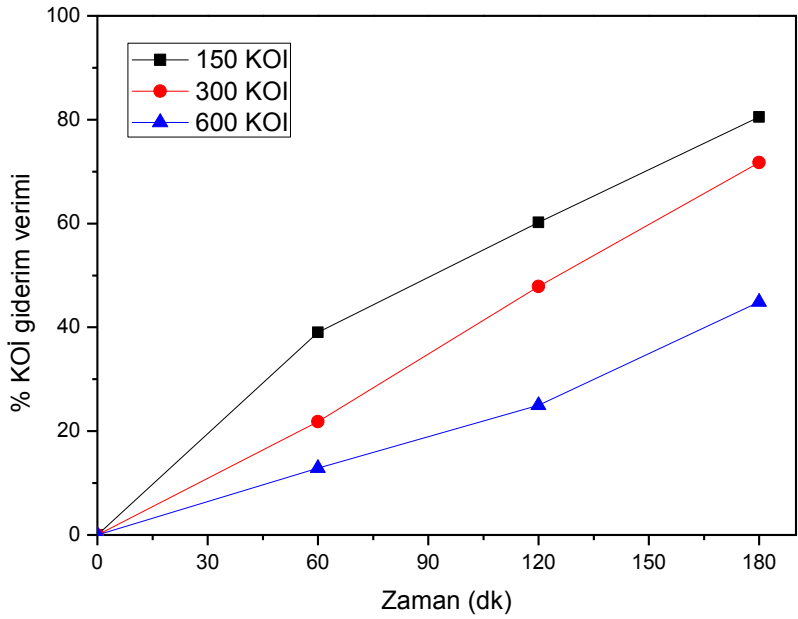
Atıksu arıtma proseslerinde kirletici atıksuyun başlangıç konsantrasyonu en önemli parametrelerdendir. Kesikli deneyler fotokatalitik arıtma ile yapılmıştır. Tekstil endüstrisi ve MDF atıksuları belirli oranlarda seyreltilerek başlangıç atıksu KOİ konsantrasyonları 150, 300, 600 mg/L olacak şekilde 500 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Reaksiyon süresi 180 dk olarak seçilmiş ve her saat sonunda numune alınarak atıksudan KOİ giderim verimi ölçülmüştür. Katalizörü ayırmak için 5000 rpm' de 10 dk boyunca numuneler santrifüjlenmiştir. Ayrıca aynı şekilde her saat sonunda pH ve sıcaklık anlık olarak kontrol edilmiştir.

4.1.1.1. MDF Atıksuyu

Öncelikle farklı başlangıç atıksu konsantrasyonları için KOİ giderim verimleri ölçülmüştür.



a)

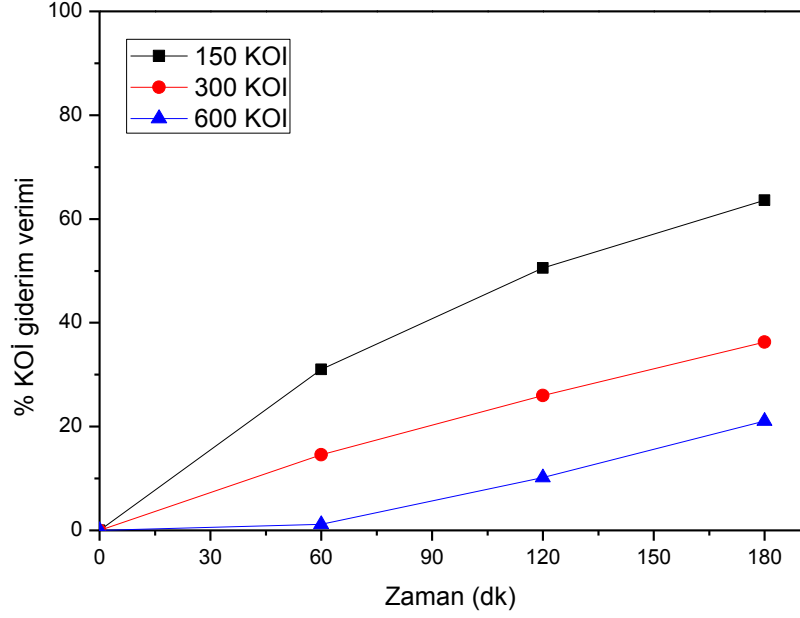


b)

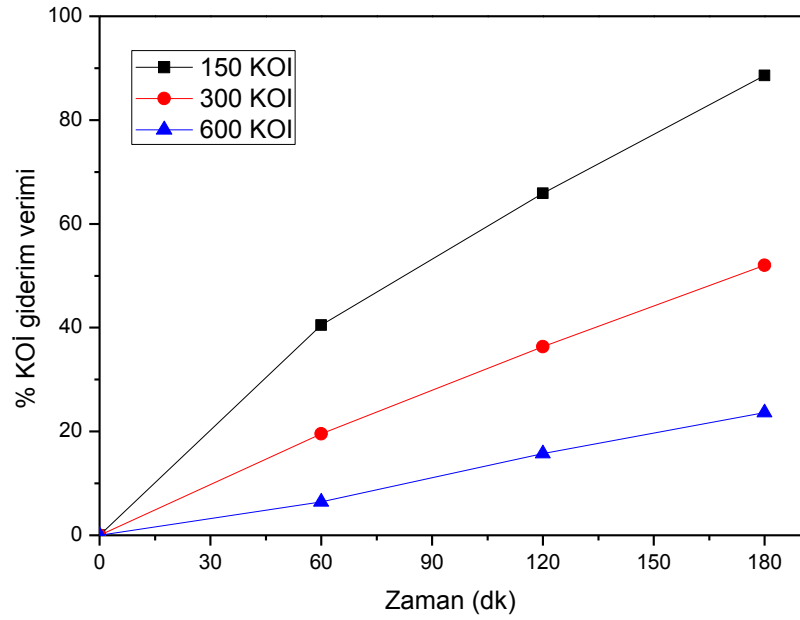
Şekil 4.1: MDF atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre TiO_2 katalizörü ile farklı iki dalga boyunda KOİ giderim verimleri a) UVA b) UVC (500 mL atıksu, 1g/L TiO_2).

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere farklı KOİ konsantrasyonlarındaki MDF atıksularını TiO_2 katalizörü ile iki farklı dalga boyunda giderim verimi incelenmiştir. Konsantrasyon arttıkça giderim verimlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. UVC dalga

boyunda verimler UVA dalga boyuna göre kısmen daha iyidir. Buda UVC dalga boyunun yüksek enerji etkisinden kaynaklanmaktadır.



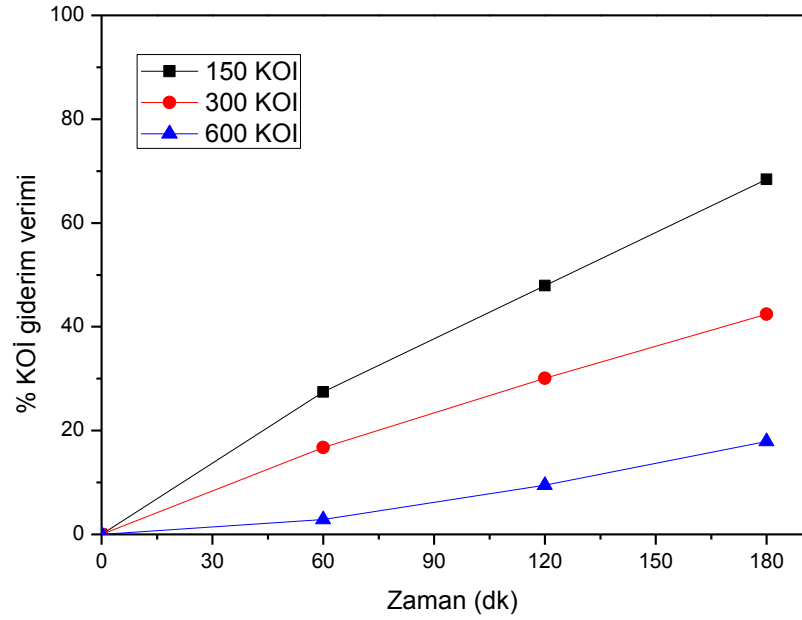
a)



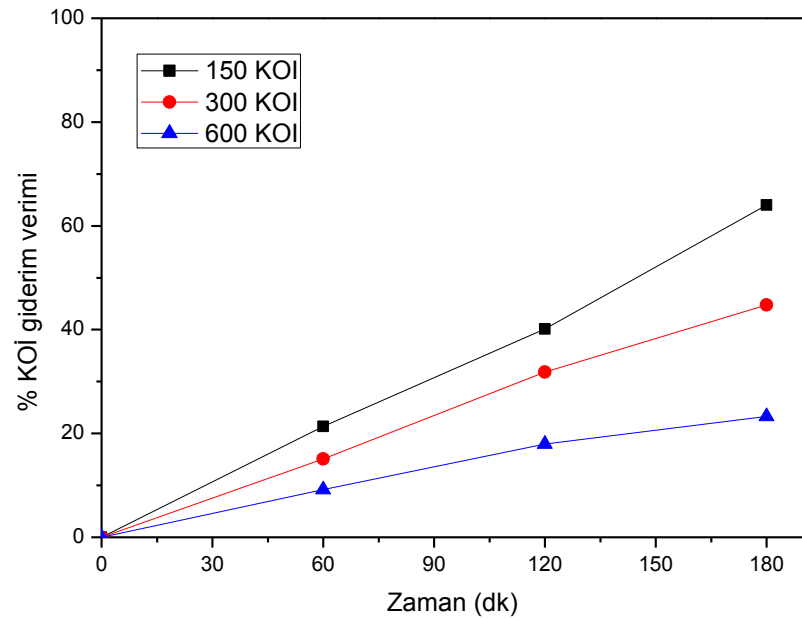
b)

Şekil 4.2: MDF atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre ZnO katalizörü ile farklı iki dalga boyunda KOİ giderim verimleri a) UVA b) UVC (500 mL atıksu, 1g/L ZnO).

Şekil 4.2'den de görüldüğü üzere benzer konsantrasyon etkisi aynı şekilde ZnO'da da oluşmuştur.



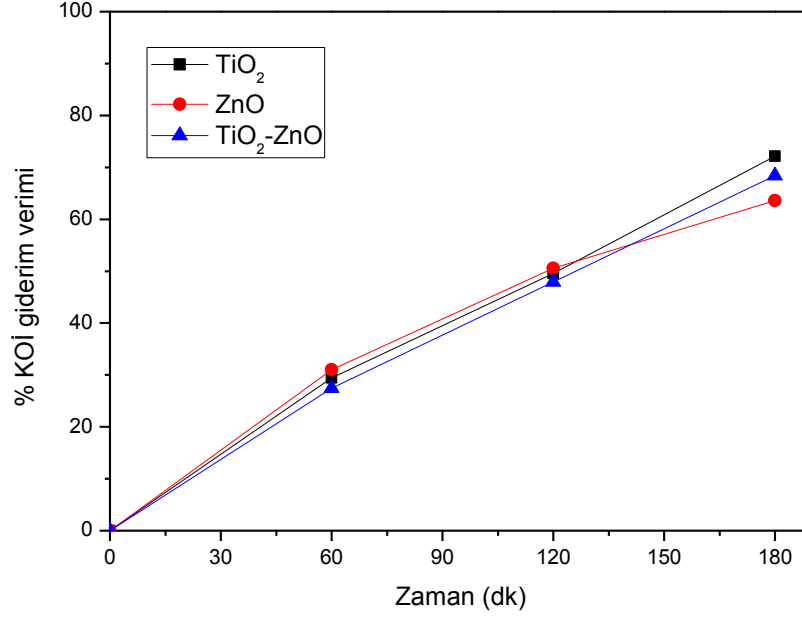
a)



b)

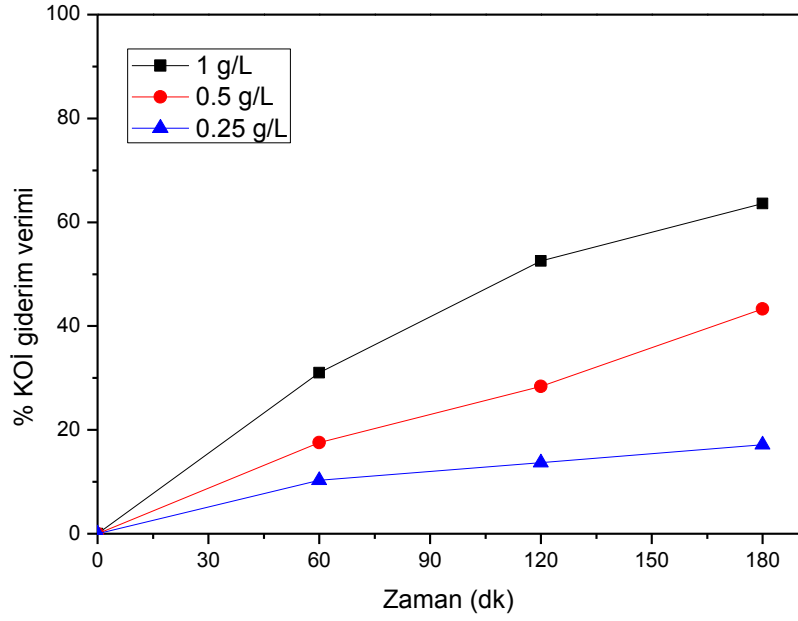
Şekil 4.3: MDF atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ (0.5 g/L TiO_2 +0.5/L g ZnO) katalizör karışımı ile farklı iki dalga boyunda KOİ giderim verimleri
a) UVA b) UVC (500 mL atıksu, 1g/L $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$).

Şekil 4.3'te ise her iki katalizörün yarı yarıya karıştırıldığı (0.5 g/L TiO_2 +0.5/L g ZnO) KOİ giderim verimleri gösterilmiştir. Bu grafiklerde de benzeri giderim verimleri görülmektedir.



Şekil 4.4: MDF atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre kullanılan katalizörlerin UVA dalga boyunda KOİ giderim verimi (500 mL atıksu, 1g/L katalizör, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu).

İki farklı katalizör ve bunların karışımlarının verim kıyaslamaları UVA dalga boyunda ayrıca Şekil 4.4'te kıyaslanmıştır. Şekilden görüldüğü üzere verimleri arasında belirgin bir fark görülmemektedir.

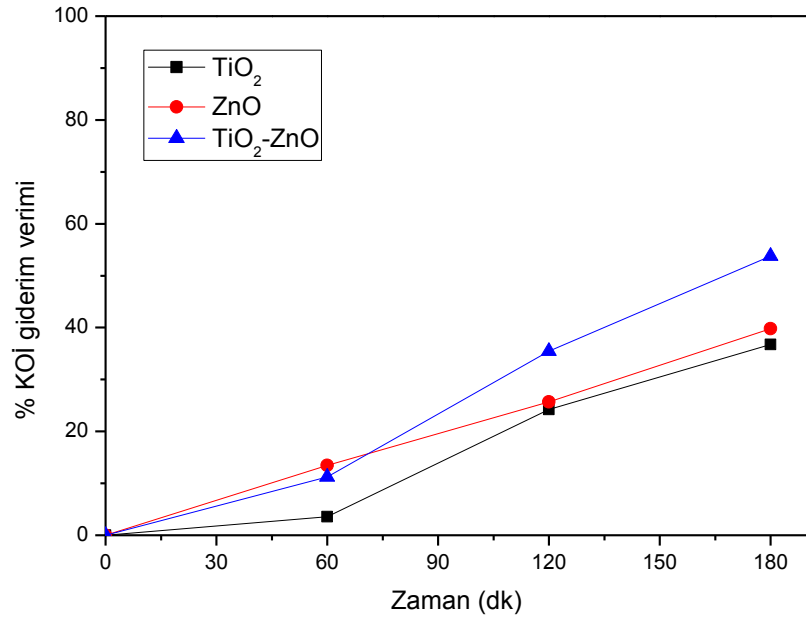


Şekil 4.5: MDF atıksuyunun farklı katalizör konsantrasyonuna göre KOİ giderim verimi (UVA, ZnO, 500 mL atıksu, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu).

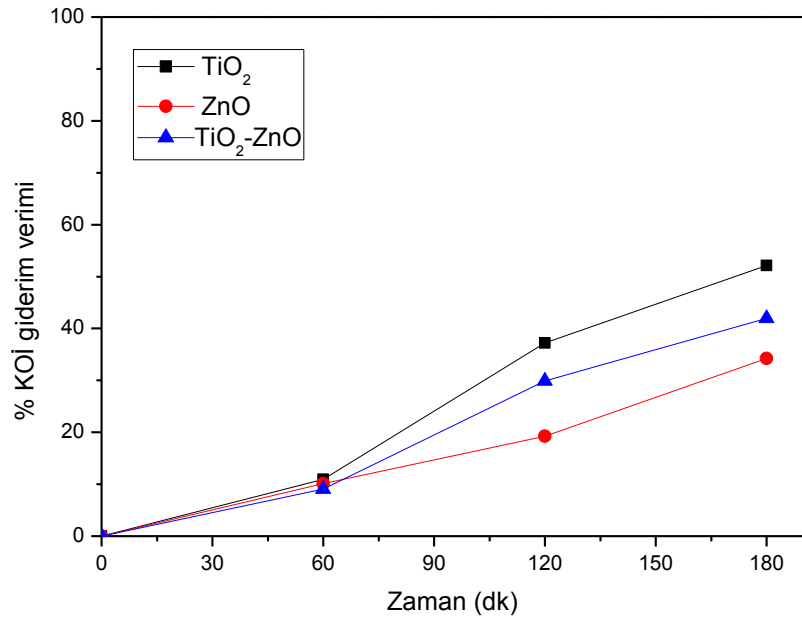
ZnO katalizörü temel alınarak ayrıca MDF atıksuyunda katalizör konsantrasyonu çalışılmıştır. Şekil 4.5.'ten görüldüğü üzere verim katalizör miktarı düştükçe azalmaktadır. Fotokatalitik proseslerin hızı katalizör konsantrasyonu ile ışığın etkileşim oranıyla doğru orantılı olduğu için katalizör konsantrasyonuyla beraber giderim verimleri de artmaktadır.

4.1.1.2. Tekstil Atıksuyu

MDF atıksuyunda yapılan deneylerin tümü reaktif yıkama banyosu tekstil atıksuyu içinde yapılmıştır. Aynı şartlarda yapılan kesikli deneyler neticesinde MDF'ye kıyasla biraz daha az KOİ giderim verimi görülmüştür. İki farklı katalizör ve bunların karışımlarının verimleri UVA ve UVC dalga boyunda ayrıca kıyaslanmıştır.



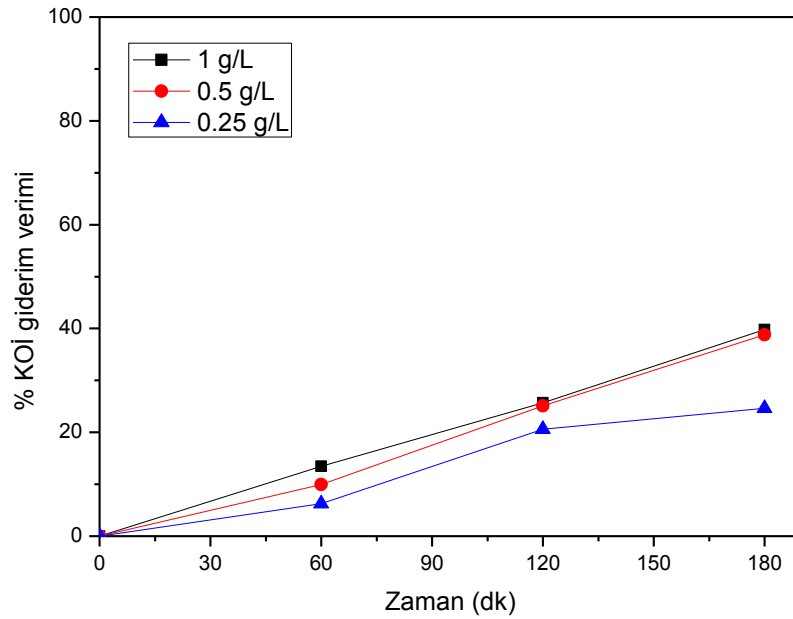
a)



b)

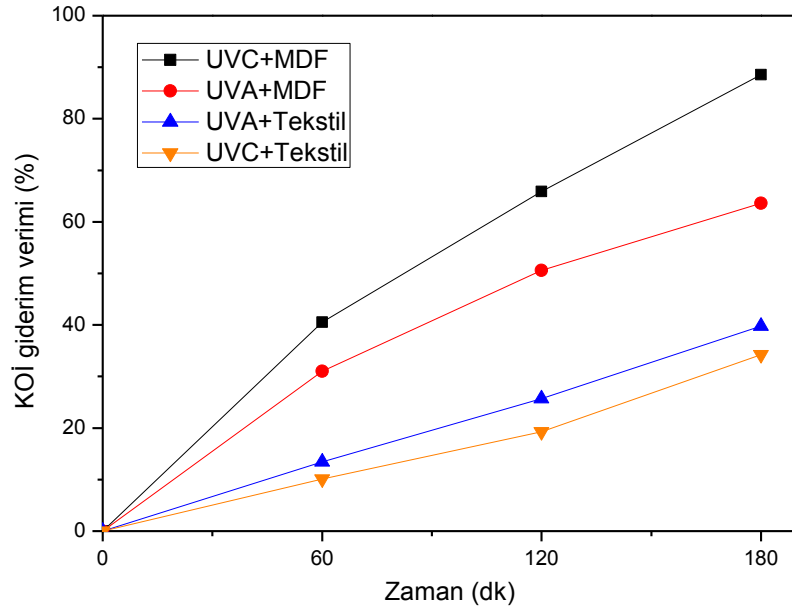
Şekil 4.6: Tekstil atıksuyunun giriş konsantrasyonuna göre kullanılan katalizörlerin farklı dalga boylarında KOİ giderim verimi a) UVA b) UVC (500 mL atıksu, 1g/L katalizör, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu).

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere giderim verimleri kıyaslandığında katalizör karışımları UVA dalga boyunda daha iyi verim vermekteyken, TiO_2 UVC dalga doyununda daha etkindir. Bunun nedeni TiO_2 ’in geniş pH aralığında daha etkin olması ve UVC dalga boyunda ZnO ’ya kıyasla daha iyi yarı iletken özelliği göstermesidir [Akyol et al., 2008].



Şekil 4.7: Tekstil atıksuyunun farklı kataliz konsantrasyonuna göre KOİ giderim verimi (UVA, ZnO , 500 mL atıksu, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu).

MDF ile aynı şekilde ZnO katalizörü temel alınarak tekstil atıksuyu için katalizör konsantrasyon çalışması da yapılmıştır. Katalizör konsantrasyonu ile doğru orantılı olan ışık etkileşim oranı sebebiyle Şekil 4.7’den görüldüğü üzere verim katalizör miktarı arttıkça artmaktadır. Ancak etkisi MDF atıksuyunda görüldüğü kadar fazla değildir.



Şekil 4.8: Her iki atıksuyun UVA ve UVC dalga boylarında KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması (1g/L ZnO, giriş KOİ konsantrasyonu 150mg/L).

Tekstil ve MDF atıksularının aynı KOİ giriş konsantrasyonunda (150 mg/L) yapılan giderim verimleri Şekil 4.8’de ayrıca kıyaslanarak gösterilmektedir. Burada MDF atıksuyunun her iki dalga boyunda tekstil atıksuyuna göre daha iyi verim verdiği gözlenmekte ve bu verim UVC’de daha iyi seyretmektedir. Buda tekstil atıksu karakterizasyonu ile açıklanabilir.

4.2. MDF ve Tekstil Atıksuyunun MFR ile Sürekli Arıtımı

4.2.1. İşletme Prosedürü

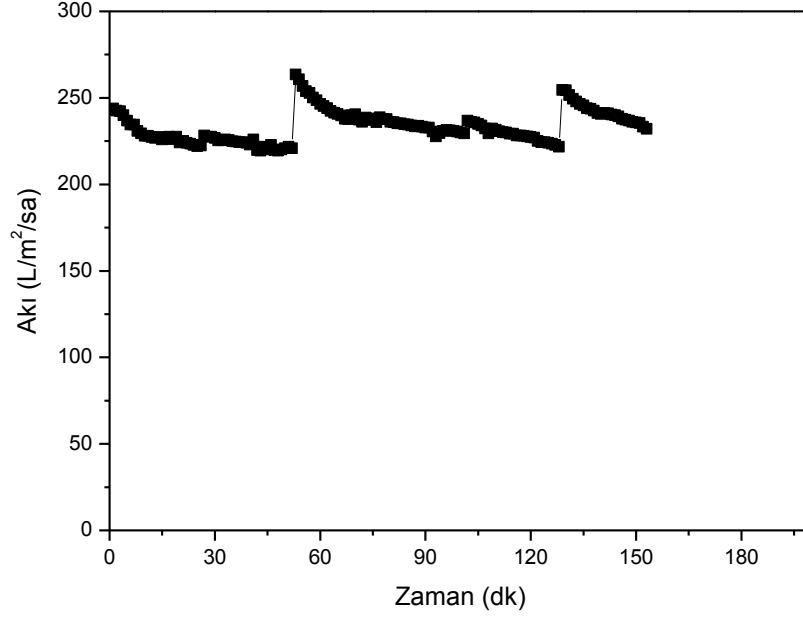
Kesikli deneylerde optimum olarak belirlenen şartlarda (1 g/L ZnO, UVA, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu) fotokatalitik ve membran sistem hibrit membran fotokatalitik reaktör (MFR) şeklinde kullanılarak sürekli çalıştırılmıştır. Kesikli deneylerde fotokatalitik proses için kullanılan kolon reaktörün içine batık membran modül yerleştirilmiştir. Batık membran yerleştirilmiş sürekli deneylerde önce fotokatalitik olarak sistem 3 saat çalıştırılmış, 3 saatin sonunda membran içinden 250 mL süzüntü, akışı 8 mL/dk olacak şekilde toplandıktan sonra membrandan akış kesilerek, tekrar aynı konsantrasyonda (150 mg/L) ve çekilen miktar kadar atıksu beslemesi yapılmıştır. Membrandan 250 mL süzüntü toplanması yarım saat sürmektedir ve o sırada fotokatalitik proses devam etmektedir. İlk 3 saat fotokatalitik arıtım sonunda ve besleme yapıldıktan sonra membran süzüntüsünden numune alınıp KOİ giderimi ölçülmüştür. Ayrıca 15 dk da bir membran süzüntüsünden numune alınıp anlık olarak reaktif yıkama banyosunun renk ölçümleri 436, 525, 620 nm dalga boyları arasında yapılmıştır. Bu sistem 21 saat boyunca sürekli olarak çalıştırılmıştır.

4.2.1.1. MDF Atıksuyu

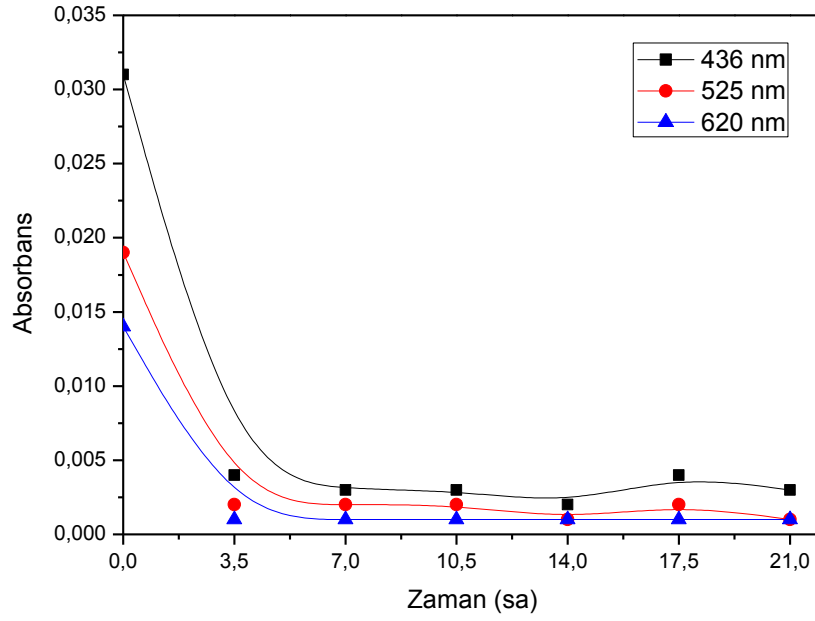
MDF atıksuyunun sürekli deneyleri gerçekleştirilirken atıksu pH' sı genel olarak 7.3 ± 0.1 civarında kalmıştır.

MFR' ün 3 saat periyotlarla çalıştırılmasından sonra membrandan süzüntü toplanması sırasındaki yarım saat sürelerle çalışan zamana göre membranın akı performansı Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere 3 saatlik fotokatalitik deney sonunda çekilen 250 mL atıksu yarım saatlik bir sürede UF150 membrandan süzölmüş ve besleme yaptıktan sonra tekrar 3 saat fotokatalitik proses devam ettirilmiş aynı şekilde membrandan yarım saat boyunca süzüntü

alınmıştır. 21 saat süresince devam eden deney sonucunda yaklaşık 233 ± 9 L/m²/sa denge akısına ulaşılmıştır.



Şekil 4.9: MDF atıksuyunun 8 mL/dk akış hızında MFR ile akı grafiği (150 giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 1 g/L ZnO, UVA).



Şekil 4.10: MDF atıksuyun 436, 525, 620 nm dalga boylarındaki renk giderim değerleri (150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 1 g/L ZnO, UVA, 8 mL/dk akış hızı).

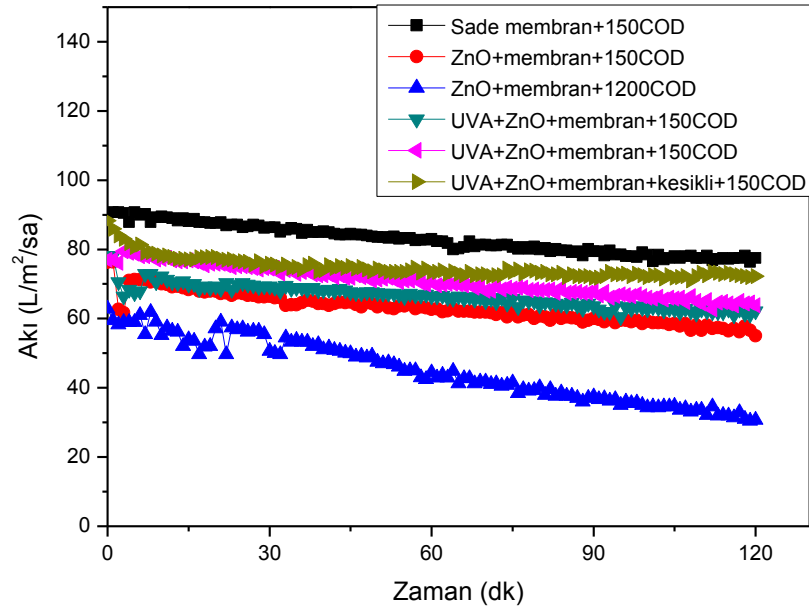
Şekil 4.10'da membran süzöntü suyunun 436, 525, 620 nm dalga boylarındaki renk giderim değerleri gösterilmiş.

Hem renk hemde KOİ analiz sonuçlarına göre; her 3 saat arıtım ve yarım saat süzöntü sonunda tümüne yakın renk giderim değeri ve %45-55 arasında organik KOİ giderim verimi elde edildiği görülmüştür. 21 saatlik proses süresince ilk 12 saatte %55'lik KOİ giderimi gözlenirken, sonraki 6 saatlik hidrolik bekletme süresince bu verim %45'lere inmiştir.

4.2.1.2. Tekstil Atıksuyu

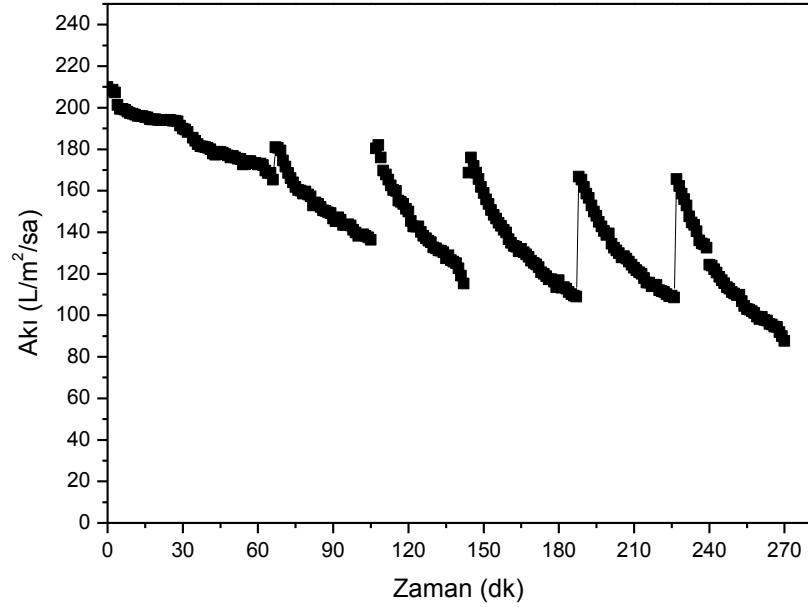
Tekstil atıksuyu için sürekli deneyler hem kesikli deneylerin yapıldığı reaktif yıkama banyosuyla hem de farklı bir tekstil atıksuyu olan neon yıkama banyosu ile yapılmıştır. Sürekli proseste ön denemeler neon yıkama banyosuyla yapılmış ve sonra reaktif yıkama banyosuyla devam edilmiştir.

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere neon yıkama banyosu atıksuyu katalizör ve fotokatalitik prosese tabi tutulmadan 150 giriş KOİ konsantrasyonunda sadece membran akı etkisi incelenmiştir. Burada akının en yüksek olduğu gözlemlenmiştir ($90 \text{ L/m}^2/\text{sa}$). Sonrasında yalnızca ZnO katalizörü eklendiğinde akının $72 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ 'lere düştüğü görülmüştür. Başlangıç giriş KOİ konsantrasyonu artırıldığında ise akının oldukça düştüğü görülmüştür. Ancak 1 saat fotokatalitik prosese tabi tutulduktan sonra membran çalıştırıldığında her iki prosesin hibrit etkisinden dolayı akı etkisi $73 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ olmuştur. Sistem fotokatalitik proses sonrası membran kesikli olarak çalıştırıldığında ise membran akısı $80 \text{ L/m}^2/\text{sa}$ olduğu görülmüştür.

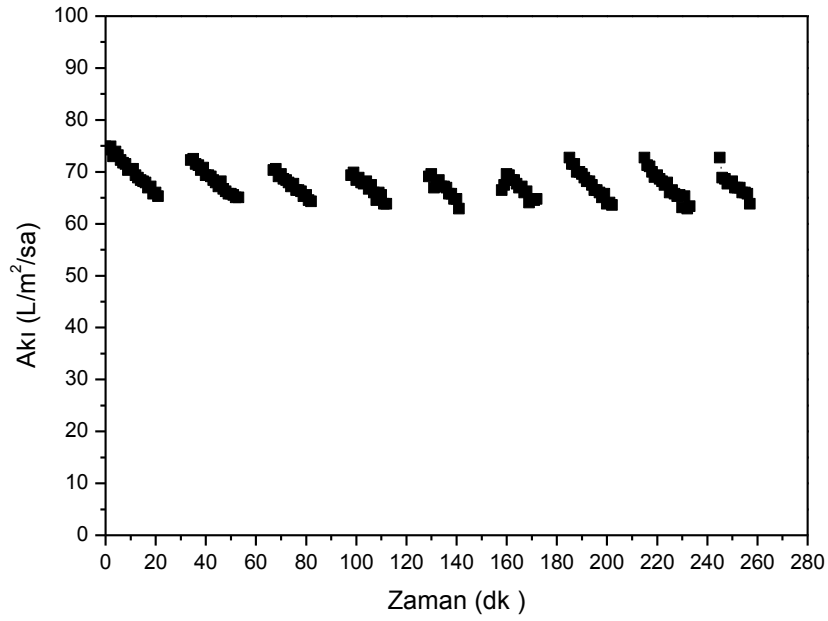


Şekil 4.11: Neon yıkama banyosu tekstil atıksuyunun farklı işletme şartlarında akı grafiği.

Bu ön denemeler neticesinde fotokatalitik ve membran prosesinin birlikte kullanılması diğerlerine göre daha etkili olduğu görülmüştür.



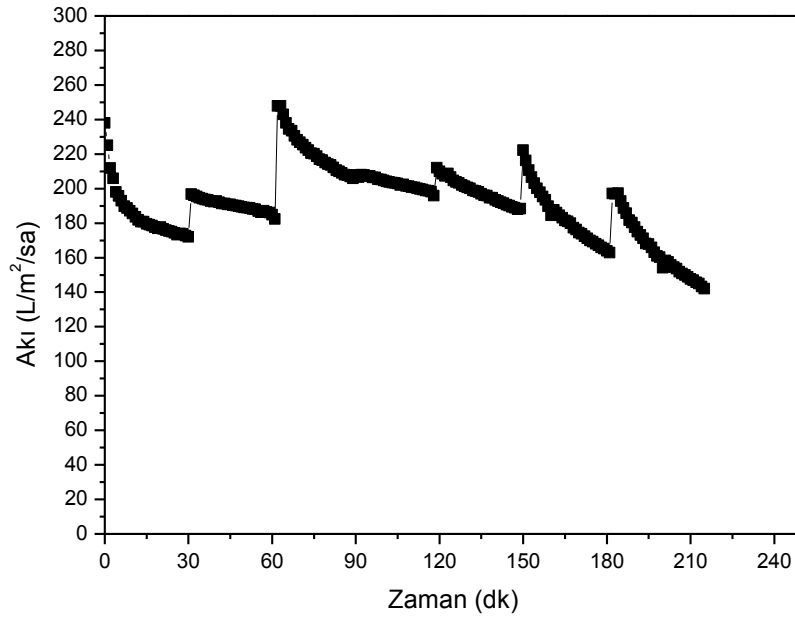
Şekil 4.12: Neon yıkama banyosu atıksuyunun 8 mL/dk akış hızında MFR ile akı grafiği (150 giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 0.5 g/L ZnO, UVA).



Şekil 4.13: Neon yıkama banyosu tekstil atıksuyunun 8 mL/dk akış hızında MFR ile akı grafiği (600 giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 0.5 g/L ZnO, UVA).

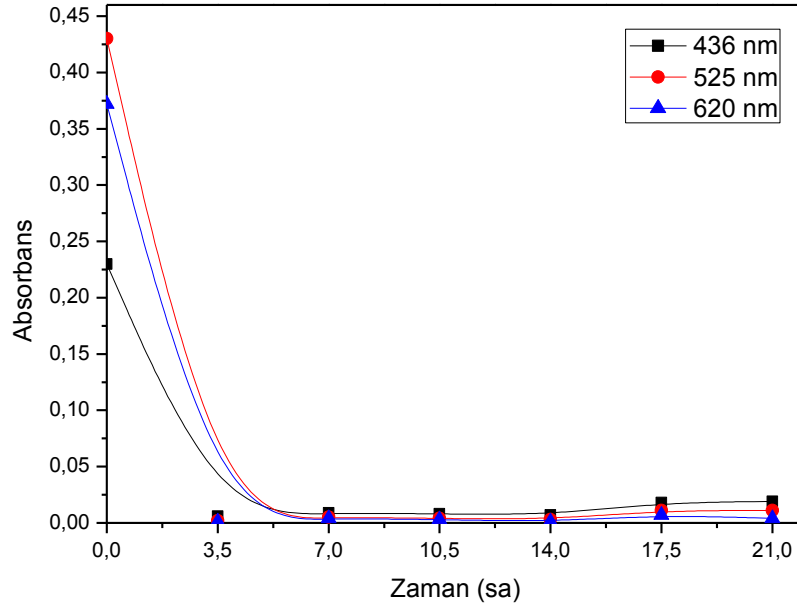
Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te farklı giriş KOİ konsantrasyonu ve daha düşük katalizör miktarında sürekli deney verimliliği incelenmiş, 150 mg/L giriş KOİ konsantrasyonunda membran akısının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sürekli deneylerde proses 21 saat boyunca sürekli olarak çalıştığı için 1 g/L ZnO katalizör kullanımı en iyi sonucu vermiştir.

Bu aşamadan sonra reaktif yıkama banyosu tekstil atıksuyunun sürekli deneyleri belirlenen 150 mg/L KOİ giriş konsantrasyonu, UVA ışığında 1 g/L ZnO katalizörü kullanılarak 21 saat boyunca sürekli olarak çalıştırılmıştır. Atıksu pH' sı 9 ± 0.5 civarında değişmiştir.



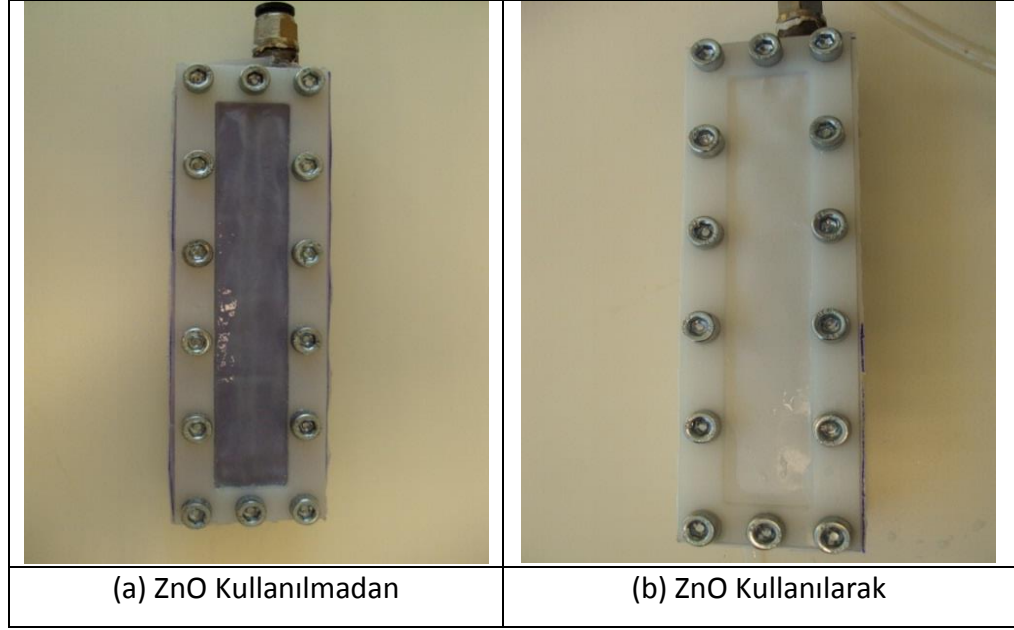
Şekil 4.14: Reaktif yıkama banyosu tekstil atıksuyunun 8 mL/dk akış hızında MFR ile akı grafiği (150 giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 1 g/L ZnO, UVA).

MFR' ün 3 saat periyotlarla çalıştırılmasından sonra membrandan süzüntü toplanması sırasındaki yarım saat sürelerle çalışan zamana göre membranın akı performansı Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere 3 saatlik fotokatalitik deney sonunda çekilen 250 mL atıksu yarım saatlik bir sürede UF 150 membrandan süzölmüş ve besleme yapıldıktan sonra tekrar 3 saat fotokatalitik proses devam ettirilmiş aynı şekilde membrandan yarım saat boyunca süzüntü alınmıştır. 21 saat süresince devam eden deney sonucunda yaklaşık 197 ± 17 L/m²/h denge akısına ulaşılmıştır. Aynı şartlar altında çalıştırılan prosesde denge akısı MDF atıksuyu ile kıyaslandığında tekstil atıksuyu daha düşük kalmıştır.



Şekil 4.15: Reaktif yıkama banyosu tekstil atıksuyunun 436, 525, 620 nm dalga boylarındaki renk giderim değerleri (150 giriş KOİ konsantrasyonu, UF150 membran, 1 g/L ZnO, UVA, 8 mL/dk akış hızı).

UF150 membran süzüntü suyunun 436, 525, 620 nm dalga boylarındaki renk giderim değerleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Analizler neticesinde tekstil atıksuyunun da MDF atıksuyu gibi tümüne yakın renk giderim verimine ulaştığı görülmüştür. KOİ giderim verimi % 30–45 arasında ölçülmüştür. KOİ giderim verimleri kıyaslandığında ise MDF'ye göre yine düşük kalmıştır.



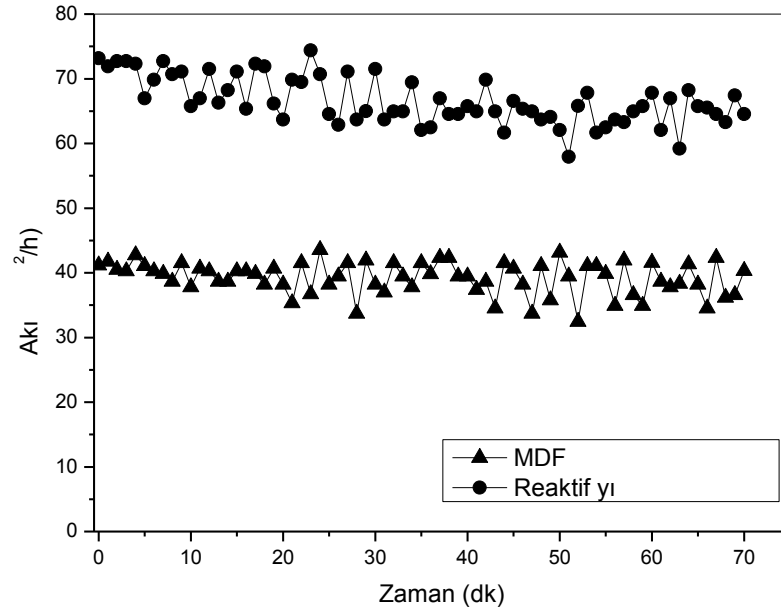
Şekil 4.16: Membran ön deneylerinde katalizör kullanılarak ve kullanılmadan önce çekilen fotoğraflar.

Tekstil atıksuların renk giderimi kesikli fotokatalitik deneylerde belirgin şekilde, sürekli deneylerde ise neredeyse tamamen giderilmiştir. Sürekli deneyler yapılırken katalizör kullanılmadan sadece membran çalıştırıldığında UF150 membranın üzerinde biriken kirlilik Şekil 4.16’da belirgin şekilde görülmektedir. ZnO katalizörünün kullanılması membran proseslerle katalizörün uzun süre kayıp olmadan kullanılabilmesinin yanında, membran işletilmesi sırasında çok önemli problem olan membran kirlenmesi de fotokatalitik proses etkisi altında önemli ölçüde önlenmektedir. Bu nedenle fotokatalitik membran proseslerin bir arada kullanılması etkili bir arıtma yöntemi olarak ortaya çıkmaktadır.

4.3. Ters Osmoz Deneyleri

UF membranı ile arıtılan MFR çıkışı her iki atıksuyun renginin tamamen giderilmesine rağmen KOİ giderim verimleri %45-55 arasında kaldığı ve daha iyi çıkış suyu kalitesi elde etmek için sürekli proses sonrası ayrıca ters osmoz membranı kullanılarak arıtım yapılmıştır. Kesikli olarak klasik filtrasyonda 1 saat çalıştırılarak sırasıyla MDF ve tekstil atıksuyu için Şekil 4.17’de denge akılarının 39 ± 2 and 67 ± 4 L/m²/h olduğu görülmüştür. KOİ değerleri MFR çıkışı tekstil için ortalama 80, MDF

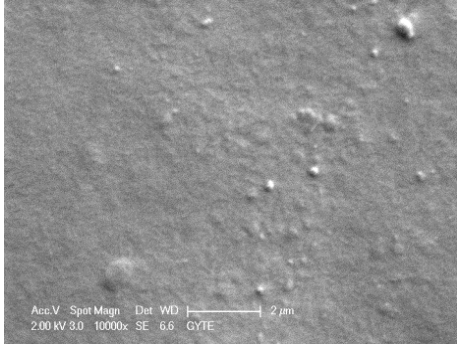
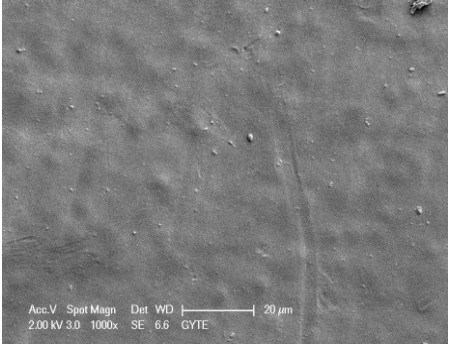
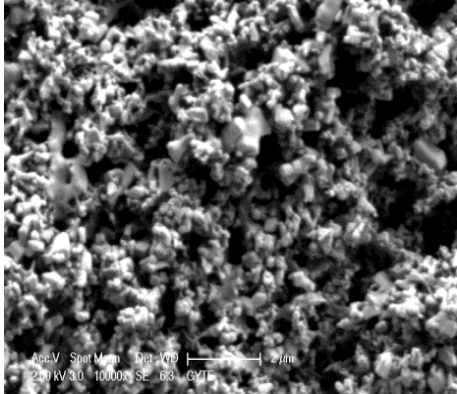
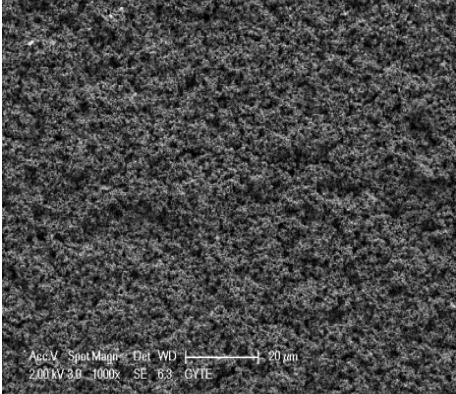
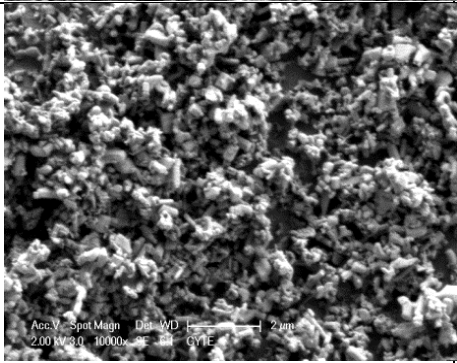
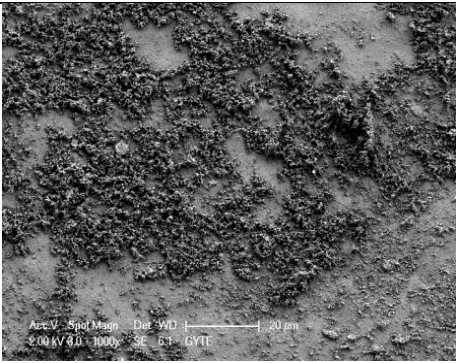
için 70 mg/L iken; X20 ile bu değerler 20 mg/L'nin altına düşürülmüştür. Böylelikle ters ozmoz membranı ile KOİ giderim verimi her iki atıksu içim % 87'ye çıkarılmıştır. Aynı şekilde ters ozmoz sonrası MDF atıksuyunun iletkenliği 416, tekstil süzuntüsünün iletkenliği 128 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.17: MDF ve tekstil UF süzuntülerinin X20 membran geçirildikten sonraki zamana karşı akı grafiği.

4.4. Filtrasyondan Önce ve Sonra Membran Morfolojisi

SEM analizlerinde Şekil 4.18'de görüldüğü üzere filtrasyondan sonra ZnO partikülleri bariz bir şekilde membran yüzeyinde tutunmuştur. SEM analizleri 2 ve 20 μm boyutlarında çekilmiş temiz ve kirlenen membranın deneyler sonucunda yüzeyi gösterilmiştir.

Membran	Membranın 2 μm 'de çekilmiş görüntüsü	Membranın 20 μm 'de çekilmiş görüntüsü
Temiz membran		
Tekstil Atıksuyu sonrası membran		
MDF Atıksuyu sonrası membran		

Şekil 4.18: Farklı boyutlarda çekilen UF 150 temiz ve kirlenmiş membranların SEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Fotokatalitik membran proseslerin ilk aşaması kesikli optimizasyon deneyleriyle başlamıştır. Optimizasyon deneylerinin reaksiyon süresi 180 dakikadır. 3 farklı giriş atıksu konsantrasyonu seçilmiş (150, 300, 600 mg/L) ve her iki atıksuda da en düşük giriş konsantrasyonu olan 150 mg/L lik giriş KOİ konsantrasyonunda en iyi arıtım gözlemlenmiştir. Her iki katalizör (ZnO , TiO_2) türüyle gerçekleştirilen deneylerde her iki atıksu için katalizör türüne bağlı olarak sonuçlar çok farklılık göstermemektedir. MDF atıksuyunda ZnO katalizörü ile % 70 KOİ giderim verimine, tekstil atıksuyunda ise %40 KOİ giderim verimine ulaşılmıştır.

TiO_2 katalizörü yalnızca UVC dalga boyunda bant aralığı etkisinden dolayı daha iyi verim vermiştir. ZnO 'nun da TiO_2 gibi aynı değerlik bant aralığı ve yarı iletken özelliğine sahip olmasından dolayı ve ülkemizde de üretimi olması yüzünden ZnO kullanımının TiO_2 kadar verimli olduğunu göstermek ekonomik verim açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle ZnO sonraki aşamalarda katalizör olarak seçilmiştir. MDF atıksuyunda 1 g/L ZnO katalizör yükü, tekstil atıksuyu için ise 0.5 g/L ZnO katalizör yükü optimum sonucu vermiştir. Ancak sürekli sistemde katalizörün sürekli kullanılabilirliği ve etkinliği açısından her ikik atıksu için 1 g/L ZnO katalizör yükü seçilmiştir.

UVA'ya kıyasla UVC nin yüksek enerji içeriğinden dolayı UVC dalga boyunda kısmen daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Güneş ışını spektrumunda yer alan dalga boylarından UVC stratosferde takıldığı için UVA dalga boyunun kullanılması güneş ışığından yararlanılmasını sağlaması açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle UVA ışık kaynağı seçilmiştir.

Her iki atıksu için sürekli deneyler 21 saat sürmüştür. MDF atıksuyu için sürekli deney süresince organik KOİ giderim verimi %45-55 arasında iken, tekstil atıksuyu için KOİ giderim verimi % 30–45 arasındadır. KOİ giderim verimleri kıyaslandığında tekstil atıksuyu MDF'ye göre daha düşük kalmıştır.

Membran fotokatalitik reaktörle yapılan sürekli deneylerde katalizörün tekrar kullanılabilirliği ve bunun renk giderim verimine etkisi araştırılmıştır ve katalizörün tekrar kullanılabilmesinin mümkün olduğu görülmüştür (Şekil 4.16). Aynı zamanda

membran fotokatalitik reaktörle membran kirlenmesinin önüne geçilmiştir. Fotokatalizör, fotokatalitik oksidasyon prosesi sebebiyle membran üzerinde zamanla üzerinde biriken organik kirliliğin zamanla arıtılmasını sağlayarak membranın ömrünü uzatmıştır.

Her iki atıksu içeriğinde reaksiyon süresi sonunda tümüyle renk giderimi sağlanmıştır. Tekstil atıksuyunda genellikle ilk 30 dk'da, MDF atıksuyun da ise 30-45 dk sonrasında renk giderildiği görülmüştür.

Atıksularında bozunma sonucu toksik renk veren maddelerin parçalanması sağlanmış ve biyolojik arıtmaya daha uygun hale gelmiştir. Membran fotokatalitik oksidasyon prosesi sonrası KOİ gideriminin daha da artırılması için uygulan 1 saat süren ters osmoz deneyleri sonucunda KOİ giderimi her iki atıksu için 20 mg/L' nin altına düşürülmüştür. Bunun amacında çıkış suyunun proses suyu olarak kullanılabilir hale getirilebilmesidir.

5.1. Öneriler

Farklı endüstrilerden alınan atıksular için, hibrit membran fotokatalitik reaktör kullanılarak organik madde giderim verimlerinin araştırılması.

Hibrit membran fotokatalitik reaktör kullanılarak yapılan fotokatalik proste yapay ışık yerine, güneş ışığı kullanılarak organik madde giderim verimlerinin araştırılması.

Farklı katalizörlerin farklı kompozit yapılarla veya modifiye edilerek kullanılması ve görünür ışık dalga boyunda test edilmesi ayrıca fotokatalitik oksidasyon prosesinde kararlılığın ve fotokatalizörlerin sürekli kullanılması.

Hibrit membran fotokatalitik reaktör kullanılarak yapılan fotokatalik proste katalizör olarak farklı doğal minerallerin kullanılması ile organik madde giderim verimlerinin araştırılması.

Bu tip hibrit membran fotokatalitik oksidasyon proseslerinin diğer fotokatalitik proseslerle ve ileri oksidasyon prosesleriyle verim karşılaştırılmasının araştırılması.

KAYNAKLAR

- Akbulut T., (1999), “Dünya’da ve Türkiye’de MDF Endüstrisinin Genel Durumu”, Laminart, Mobilya, Dekorasyon, Sanat Tasarım Dergisi, 3, Ağustos-Eylül.
- Akyol A., Bayramoğlu M., (2008), “The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor”, Chemical Engineering and Processing, 47 (12), 2150–2156.
- Arslan İ., (2000), “Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes”, Submitted to the Institute of Environmental Sciences in Partial Fulfillment of the Requirements for The Degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogaziçi University.
- Ayrılmış N., (2000), “MDF'nin Teknolojik Özellikleri Üzerine Ağaç Türünün Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- Azbar N., Yonar T., Kestioğlu K., (2004), “Comparison of various advanced processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent”, Chemosphere, 55 (1), 35-43.
- Bahnemann D., Bockelman D., Goslich R., (1991), “Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions”, Solar Energy Materials, 24 (1), 564-583.
- Barlas H., (2002), “Suların Arıtımında İleri Teknolojiler Ders Notları”, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- Banat I. M., Nigam P., Singh D., Marchant R., (1996), “Microbial decolorization of textile dye-containing effluents: a review”, Bioresource Technology, 58 (1), 217–227.
- Bhatkhande D. S, Pangarkar V. G., Beenackers A. C. M., (2001), “Photocatalytic degradation for environmental applications: a review”, Journal Chemical Technology Biotechnology, 77 (1), 102-116.
- Bilstad T., (1997), “Membrane Operations”, Water Science Technology, 36 (2), 17-24.
- Birgül A., (2006), “Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi.
- Bolton J. R., (2001), “Ultraviolet Applications Handbook”, Edmonton, Canada Bolton Photosciences Inc.

Chang D. J., Chen I. P., Chen M. T., Lin S. S., (2003), "Wet air oxidation of a reactive dye solution using Coaipo4-5 and CeO₂ catalysts", *Chemosphere*, 52 (6), 943-949.

Chin S. S., Lim T. M., Chiang K., Fan A. G., (2007), "Factors affecting the performance of a low-pressure submerged membrane photocatalytic reactor", *Chemical Engineering Journal*, 130 (1), 53-63.

Concerning Integrated Pollution Prevention and Control, Directive 2008/1/ec of the European Parliament and of the Council of 2008.

Cooper W., Zika P. R., (1983), "Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight", *Science*, 200 (1), 22, 711-712.

Çevik N., (2006), "Tekstil Boyar Maddelerin Membran Filtre Uygulaması ile Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi.

Damodara R. A., Youa S. J., Oub S. H., (2010), "Coupling of membrane separation with photocatalytic slurry reactor for advanced dye wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, 76 (1), 64-71.

Dayanıklıoğlu S., (2004), "Türkiye’de Lif Levha ve Yonga Levha Sektörünün Durumu, Avrupa Birliği Ülkeleriyle Karşılaştırılması, Problemleri ve Çözüm Yolları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Dos Santos A. B., Cervantes F. J., Van Lier, J. B., (2007), "Review paper on current technologies for decolorisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology", *Bioresource Technology*, 98 (12), 2369-2385.

Draper W. M., Crosby D. G., (1984), "Solar photooxidation of pesticides in dilute hydrogen peroxide", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32 (2), 231- 237.

Eaton A. D., Clesceri L. S., Rice E. W., Greenberg A. E., (2005), "Standard Methods for The Examination of Water & Wastewater", Centennial Edition, American Public Health Association, Washington, D.C.

Eremektar G., Germirli F., Çeki S., Tünay O., (1997), "Tekstil endüstrisi atıksularında inert KOİ - örnek uygulama", *Su Kirlenmesi Kontrolü*, 7 (2), 25-31.

Erdei L., Arecrachakul N., Vigneswaran S. A., (2008), "Combined photocatalytic slurry reactor-immersed membrane module system for advanced wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, 62 (1), 382-388.

EPA, (1997), "Profile of the Textile Industry", Government Printing Office Superintendent of Documents, US., Washington, DC.

EPA, (1998), "Advanced Photochemical Oxidation Process", Handbook, US., Washington, DC.

Forgacs E., Cserháti T., Oros G., (2004), "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review", *Environmental International*, 30 (7), 953–971.

Freeman H. M., (1995), "Pollution Prevention in the Textile Industries", In *Industrial Pollution Prevention Handbook*, 829-847.

Gaya U. I., Abdullah A. H., (2008), "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9 (1), 1–12.

Germirli F., Tünay O., Orhon D., (1990), "An overview of the textile industry in Turkey - pollution profiles and treatability characteristics", *Water Science and Technology*, 22 (9), 255-265.

Gogate P. R., Pandit A. B., (2004a), "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, 8 (1), 501-551.

Gogate P. R., Pandit A. B., (2004b), "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods", *Advances in Environmental Research*, 8 (1), 553-597.

Gonzalez M. G., Oliveros E., Worner M., Braun A. M., (1994), "Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5 (1), 225-246.

Göknil H., Toröz İ., Çimsit Y., (1984), "Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi – Tekstil Endüstrisi", İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi.

Güller B., (2001), "Odun kompozitleri", *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 2 (A), 135-160.

Haag W. R., Yao C. D., (1992), "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants", *Environmental Science Technology*, 26 (5), 1005-1013.

Haarstrick A., Kut O. M., Heinzle E., (1996), "TiO₂-Assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor", *Environmental Science Technology*, 30 (3), 817-824.

Ha H. Y., Anderson M. A., (1996), "Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania", *Journal of Environmental Engineering*, 122 (3), 217–221.

Hirschwald W. H., (1985), "Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor", *Accounts of Chemical Research*, 18 (8), 228-234.

Huang X., Meng Y., Liang P., Qian Y., (2007), "Operational conditions of a membrane filtration reactor coupled with photocatalytic oxidation", *Separation and Purification Technology*, 55 (2), 165–172.

Huang X., Leal M., Li Q., (2008), "Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes", *Water Research*, 42 (4-5), 1142–1150.

Jing L., Xu Z., Sun X., Shang J., Cai W., (2001), "The surface properties and photocatalytic activities of zno ultrafine particles", *Applied Surface Science*, 180 (3-4), 308-314.

Kaleli B., (2006), "Atıksuların İleri Arıtımında Membran Proseslerin Kullanımını Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Kırdar E., (1995), "Tekstil Atıksularında Renk Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Kim D. H., Anderson M. A., (1994), "Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin-film electrode", *Environmental Science Technology*, 28 (3), 479-483.

Kochany J., Bolton J. R., (1992), "Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. measurement of primary rate constants for reaction of OH[•] radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of H₂O₂", *Environmental Science Technology*, 26 (2), 262-265.

Konstantinou I. K., Albanis T. A., (2004), "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations a review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (1), 1–14.

Konyar M., Yatmaz H. C., Öztürk K., (2012), "Sintering temperature effect on photocatalytic efficiencies of ZnO/TiO₂", *Applied Surface Science*, 258 (19), 7440–7447.

Koyuncu İ., (2001), "Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Kural E., (2000), "Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları ile Geri Kazanımı ve Renk Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., (1993), "Photochemical processes for water treatment", *Chemical Review*, 93 (2), 671-698.

Lens P., Pol L. H., Wilderer P., Asano T., (2002), "Water Recycling and Resource Recovery in Industry", IWA Publishing, London, UK.

Leung W. S., Watts R. J., Miller G. C., (1992), "Degradation of perchloroethylene by fenton 's reagent: speciation on pathway", *Journal of Environmental Quality*, 21 (1), 377-381.

Lin S. H., Peng C. F., (1994), "Treatment of textile wastewater by electrochemical method", *Water Research*, 28 (2), 277-282.

Lin S. H., Chen M. L., (1997), "Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse", *Water Research*, 31 (4), 868-876.

Malati M. A., (1995), "The photocatalysed removal of pollutants from water", *Environmental Technology*, 15 (1), 1093-1099.

Manilal V. B., Haridas A., Alexander R., Surender G. D., (1992), "Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: toxicity of photodegradation products", *Water Research*, 26 (8), 1035-1038.

Mehos M. S., Turchi C. S., (1993), "Field testing solar photocatalytic detoxification on TCE-contaminated groundwater", *Environmental Progress*, 12 (3), 194-199.

Metcalf & Eddy, (1991), "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse", McGraw-Hill, Inc., New York.

Molinari R., Grande C., Drioli E., Palmisano L., Schiavello M., (2001), "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Catalysis Today*, 67 (1), 273–279.

Morrison C., Bandara J., Kiwi J., (1996), "Sunlight induced decolouration/degradation of non-biodegradable Orange II dye by advanced oxidation technologies in homogeneous and heterogeneous media", *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1, 160–169.

Mozia S., (2010), "Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment a review", *Separation and Purification Technology*, 73 (2), 71–91.

Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W., (2005), "A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water", *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (1), 131–137.

Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W., (2007), "Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation—effectiveness of removal of three azo dyes from water", *Catalysis Today*, 129 (1), 3–8.

Mulder M., (1996), "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwe Academic Publisher, Netherlands.

Oppenlander T., (2003), "Photochemical Purification of Water and Air", Wiley-VCH, Verlag.

Özgür Ü., Gu X., Chevtchenko S., Spradlin J., Cho S., Morkoç H., Pollak F., Everitt H., Nemeth B., Nause J., (2006), "Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments", *Journal of Electronic Materials*, 35 (4), 550-555.

Park Y. S., Schneider J. R., (1968), "Index of refraction of ZnO", *Journal of Applied Physics*, 39 (7), 3049-3052.

Parsons S., (2004), "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", IWA publishing, London, UK.

Pelizzetti E., Pramuro E., Minero C., Serpone N., (1990), "Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems", *Waste Management*, 10 (1), 65-71.

Prat C., Vicente M., Esplugas S., (1988), "Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Water Research*, 22 (6), 663-668.

Patsios S. I., Sarasidis V. C., Karabelas A. J., (2013), "A hybrid photocatalysis - ultrafiltration continuous process for humic acids degradation", *Separation and Purification Technology*, 104 (5), 333-341.

Patterson C. F., (1991), "Industrial Wastewater Control", Academic Press, USA.

Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M. A., Gimenez J., Esplugas S., (2004), "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (4), 219-256.

Pidou M., Parsons S. A., Raymond G., Jeffrey P., Stephenson T., Jefferson B., (2009), "Fouling control of a membrane coupled photocatalytic process treating greywater", *Water Research*, 43 (16), 3932-3939.

Rajenshwar K., (1996), "Photochemical strategies for abating environmental pollution", *Chemistry&Industry*, 12 (1), 454-458.

Rauf M. A., Ashraf S. S., (2009), "Radiation induced degradation of dyes—an overview", *Journal of Hazardous Materials*, 166 (1), 6-16.

Rautenbach R., (1997), "Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung", Springer, 3-540-61573-3.

Ray A. K., Beenackers A. C. M., (1998), "Development of a new photocatalytic reactor for water purification", *Catalysis Today*, 40 (1), 73-83.

Ryer A. D., (1997), "Light Measurement Handbook Technical Publications Department", International Light Incorporated, Newburyport, MA, USA.

Shu H. Y., Huang C. R., Chang M. C, (1992), "Decolourization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23", Chemosphere, 29 (12), 2597-2607.

Slater C. S., Zielinski J. M., Wendel R. G., Uchirin C. G., (1985), "Modelling of small scale reverse osmosis systems", Desalination, 52 (3), 267-284.

Sun Y., Pignatello J. J., (1993), "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe^{3+} / H_2O_2 /UV", Environmental Science Technology, 27 (2), 304-310.

Syafei A. D., Lin C. F., Wu C. H., (2008), "Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO_2 -coated membrane under UV irradiation", Journal of Colloid and Interface Science, 323 (1), 112-119.

Topudurti K. V., Lewis N. M., Hirs S. H., (1993), "The applicability of UV/oxidation technologies treat contaminated groundwater", Environmental Progress, 12 (1), 54-60.

Tseng J. M., Huang C. P., (1991), "Removal of chlorophenols from water by photocatalytic oxidation", Water Science Technology, 23 (1), 377-387.

Turabik M., Kumbur H., (2002), "Sulu çözeltilerden bazı azo boyaların bentonit kili kullanımı ile giderilmesi", 8. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu EKK Bildiriler Kitabı, 391-400, İstanbul, 18-20 Eylül.

Turchi C. S., Ollis D. F., (1990), "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanism involving hydroxyl radical attack", Journal of Catalysis, 122 (1), 178-192.

Tünay O., (1996), "Endüstriyel Kirlenme Kontrolü", İ.T.Ü. Yayınları, 1578-S:130.

Xi W., Geissen S., (2001), "Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration", Water Research, 35 (5), 1256-1262.

Xu X. R., Li H. B., Wang W. H., Gu J. D., (2004), "Degradation of dyes in aqueous solutions by the fenton process", Chemosphere, 57 (7), 595-600.

VanLoon G. W. ,Duffy S.L. (2000), "Enviromental Chemistry", A Global Perspective, Oxford University Pres, Oxford.

Vendevivere P. C., Bianchi R., Verstraete W., (1998), "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 72, 289-302.

Yalçın F., (1998), "Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Yonar T., (2005), "Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması", Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi.

Yöntem Z., (2000), "Textile Industry Sectoral Study", UNEP.

Zaidi A., Simms K. ve Kok S., (1992), "The use of microfiltration and ultrafiltration for the removal of oil and suspended solids from oilfield brine", Water Science Technology, 25 (10), 163-176.

Zepp R. G., Hoigne J., Bader H., (1987), "Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water", Environmental Science Technology, 21 (5), 443-450.

Zhang H., Chen G., Bahnemann D. W., (2009), "Photoelectrocatalytic materials for environmental applications", Journal of Materials Chemistry, 19 (29), 5089-5121.

Zhang H., Quan X., Chen S., Zhao H., Zhao Y., (2006), "Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water", Separation and Purification Technology, 50 (2), 147-155.

Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D., (2007), "Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)", Journal of Nanoparticle Research, 9 (3), 479-89.

Zheng Y., Chen C., Zhan Y., Lin X., Zheng Q., Wei K., Zhu J., Zhu Y., (2007), "Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property", Inorganic Chemistry, 46 (16), 6675-6682.

Zhou H., Smith D. W., (2002), "Advanced technologies in water and wastewater treatment", Journal Environmental Engineer Science, 4 (1), 247-264.

Web 1, (2012), <http://cevrekoloji/2012/10/batk-membran-fotoreaktor.html>, (Erişim Tarihi 14/04/2012).

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Gümüşhane’de doğdu. Yabancı Dil Ağırlıklı Tuzla Lisesi’ni bitirdikten sonra Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde 2010 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen bu bölümde Yüksek Lisans öğrenimine devam etmekte olup aynı zamanda İSTAÇ A.Ş. de Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.