

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

DEMİR (Fe⁺³) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİT
KATALİZİ İLE AZO BOYA ÇÖZELTİSİNİN
FOTOOKSİDASYONU

MESUT TEKBAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2007

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

DEMİR (Fe^{+3}) İLE MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİT
KATALİZİ İLE AZO BOYA ÇÖZELTİSİNİN
FOTOOKSİDASYONU

MESUT TEKBAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. NİHAL BEKTAŞ

GEBZE
2007



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/06/2007 tarih ve 2007/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/07/2007 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mesut TEKBAŞ'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ

ÜYE

: Y. Doç. Dr. Yavuz ORAL

ÜYE

: Y. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Demir (Fe^{+3}) ile Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi ile Azo Boya Çözeltisinin Fotooksidasyonu

YAZAR ADI: Mesut TEKBAŞ

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16) boya çözeltisinin heterojen fotokatalitik fenton oksidasyonunda renk giderim performansı incelenmiştir. 500mL kapasiteli kesikli tip quartz reaktör sistemi kullanılarak UVA ışığı altında Reactive Orange 16 boya çözeltisi ile katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, H_2O_2 , pH ve ışık şiddeti parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir ve çıkan optimum sonuçlara göre TOK giderim verimi incelenmiştir.

Çeşitli sıcaklıklarda (25-50°C) yapılan denemelerde sıcaklık arttıkça renk giderim veriminin arttığı gözlemlenmiş ancak 40°C enerji verimliliği açısından optimum seçilmiştir. Çözeltisinin başlangıç pH nı değiştirerek yapılan çalışmalarda asidik ortamda pH düştükçe verimin arttığı gözlemlenmiştir ancak reaksiyon süresinin artmasına bağlı olarak pH ın giderim verimindeki rolü azaldığından çözeltinin kendi pH sı 5.2 optimum olarak seçilmiştir. Aynı zamanda H_2O_2 konsantrasyonu yapılan değişiklik incelendiğinde 15 mmol konsantrasyonların üzerinde renk giderim veriminin artmadığı gözlemlenmiş 15 mmol optimum olarak seçilmiştir.

Kataliz konsantrasyonu arttıkça renk giderim veriminin arttığı gözlemlenmiş optimum olarak 1 g/L bulunmuştur. Boya konsantrasyonu arttıkça ise rekabet eden boya moleküllerinin sayısının artması nedeni ile renk gideriminin düştüğü gözlemlenmiştir.

Işık şiddetinin artması, renk giderim verimini arttırdığını göstermiş dolayısıyla en iyi verimin sistemdeki 6 lambanın tümünün devrede olduğu anda bulunmuştur. Katalizin yeniden kullanımı incelendiğinde renk giderim verimi açısından tekrar kullanılabilirliğinin uygun olduğu görülmüştür.

Renk giderimi yanında prosesin mineralizasyonu ise TOK analizi ile incelenmiş ve yaklaşık %62 verim elde edilmiştir. Zeolit üzerinde yüklü olan demirin çözeltiye geçen konsantrasyonları ölçüldüğünde oldukça düşük kaldığı gözlemlenmiş bu yüzden de prosesin heterojen bir yapıda olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu amaçla heterojen Foto Fenton prosesleri klasik homejen Foto Fenton ile renk ve TOK açısından kıyaslanmış ve heterojen reaksiyonlarında homojen reaksiyonlar kadar iyi verim verdiği gözlemlenmiştir. Tekrar kullanım avantajı düşünüldüğünde demir yüklü zeolit ile gerçekleştirilen heterojen reaksiyonların avantajlı olduğu ortaya çıkmaktadır.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Photooxidation of azo dyes solution by using iron modified zeolite as a catalyst which is modified by iron

AUTHOR: Mesut TEKBAŞ

In this study, color removal efficiency of Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16) is investigated by heterogeneous photo-Fenton-type oxidation. The effect of various process variables such as temperature, pH, light intensity, initial dye solution, catalyst and H_2O_2 concentration were evaluated on color removal efficiency in a quartz batch reactor using artificial UV-A as a light source. Mineralization of the removal process using optimal process parameters was evaluated by analyzing TOC values.

The influence of temperature was performed at 25, 30, 35, 40, 50°C. Color removal was increased by increasing temperature. The optimum temperature was selected as 40 °C. The set of experiments were performed in order to determine the effect of initial pH for dye removal at present system. Removal efficiency increased with decreasing of pH but end the end of reaction time the effect of pH become insignificant. Therefore further experiments were performed at initial solution pH (5.2) without changing the pH. Results showed that increasing H_2O_2 concentration did not improve the removal process efficiently with dosage more than 15mmol H_2O_2 . Consequently, H_2O_2 concentration was chosen as 15mmol.

By increasing catalyst dose the removal rate was increased. The increase in dye concentration increased the number of dye molecules therefore the removal rate decreased consequently.

Increasing of light intensity observed rising of removal efficiency. Optimum light intensity was found as 3.55mW/cm^2 (6 lamps). The reuse tests were performed in order to evaluate the catalytic activity of iron modified zeolite during successive experiments and thus to observe the possibility of catalyst reuse.

Mineralization of the process was performed measuring by TOC values and TOC removal rate found as 62%. Leached iron concentrations into the solution were measured and found less than 0.5 mg/L. Color and TOC removal processes was performed using both heterogeneous and homogenous systems. It can be said that the heterogeneous systems was found more favorable than homogenous systems since zeolite can be re-used in heterogeneous systems.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren ve çalışmanın her aşamasında yanımda olan değerli danışmanım Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ'a, tez çalışmam sırasında laboratuvar çalışmalarımı yönlendiren ve karşılaştığım zorlukları yardımlarıyla hafifleten Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ'a ve analizler sırasında yardımlarından dolayı Yrd.Doç.Dr. Salim ÖNCEL'e destekleri için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları sırasında her konuda desteklerini aldığım laboratuvar arkadaşlarım; İnci TÜRK, Banu BAHŞİ, İpek Akın'a, benden manevi ve teknik desteklerini esirgemeyen can dostlarım İbrahim TAN ve Ercan GÜRBULAK'a, en zor anımda bile yanımdan ayrılmayan ve desteğini her zaman hissettiğim sevgili nişanlım Aytuğ SİVASLIGİL ve ailesine gönülden teşekkür ederim.

Bu zamana kadar maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili annem Fatma TEKBAŞ'a babam Aziz TEKBAŞ'a kardeşim Taylan TEKBAŞ'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	3
2.1. Endüstrinin Çalışma Alanı	3
2.2. Endüstrinin Gruplandırılması	3
2.3. Tekstil Atıksularının Özellikleri	4
2.4. Tekstil Atıksularının Desarj Standartları	6
2.5. Tekstil Atıksularının Arıtma Yöntemleri	7
2.5.1.Ön Arıtma	8
2.5.2. Fiziko-Kimyasal Yöntemler	8
2.5.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri	11
2.5.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri	11
3. BOYAR MADDELER	12
3.1.Çözünürlük Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	13
3.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler	13
3.1.1.1. Suda Çözünen Anyonik Boyar Maddeler	13
3.1.1.2. Suda Çözünen Katyonik Boyar Maddeler	13
3.1.1.3. Zwitter İyon Karakterli Boyar Maddeler	14
3.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler	14
3.1.3. Substratta Çözünen Boyar Maddeler	14
3.1.3.1. Organik Çözücülerde Çözünen Boyar Maddeler	14
3.1.3.2. Geçici Çözünürlüğü Olan Boyar Maddeler	14
3.1.3.3. Polikondensasyon Boyar Maddeleri	14

3.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	15
3.2.1. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler	15
3.2.2. Asit Boyar Maddeler	16
3.2.3. Direkt Boyar Maddeler	16
3.2.4. Reaktif Boyar Maddeler	17
3.2.5. Sülfür Boyar Maddeler	17
3.2.6. Küpe Boyar Maddeler	17
3.2.7. Mordan Boyar Maddeler	18
3.2.8. Metal Kompleks Boyar Maddeler	18
3.2.9. Pigment Boyar Maddeler	18
3.2.10. Dispers Boyar Maddeler	19
3.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma	19
3.3.1. Azo Bileşiklerin Bazı Özellikleri	20
3.4. Boyar Maddelerle İlgili Kısıtlamalar	22
4. ZEOLİTLER	24
4.1. Zeolit tanımı	24
4.2. Zeolitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	24
4.3. Ülkemizde ve Dünyada Zeolit	26
4.4. Zeolit Üretimi	27
4.5. Kullanım Alanları	28
5. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	30
5.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	33
5.1.1.Fenton Prosesleri	33
5.1.2. UV Işını ile Bağıntılı Sistemler	34
5.1.3.H ₂ O ₂ Fotolizi	34
5.1.4.Foto - Fenton Prosesleri	35
5.1.4.1.Fotofenton Proses Çalışmaları	37
5.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	37
5.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri	37
6. MATERYAL ve METOD	42
6.1. DeneySEL Çalışma	42
6.2. Deneylerde kullanılan materyaller	42
6.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzenegi	42

6.2.2. Katalizör	45
6.2.2.1 Katalizörün hazırlanması	46
6.2.3 Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16)	47
6.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	47
6.2.5. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar	48
6.3. Deneysel Metod	48
6.4. Analiz Metodu	49
7. TARTIŞMA ve SONUÇ	52
7.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler	52
7.1.1. Sıcaklık Değişiminin Etkisi	52
7.1.2. Fe^{+3} Yüklü Zeolit İle Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonunu Etkileyen bileşenlerin Varlığının Oksidasyona Olan Etkileri	56
7.1.3 Fotokatalitik Oksidasyona pH 'ın Etkisi	57
7.1.4 Fotokatalitik Oksidasyona H_2O_2 'ın Etkisi	60
7.1.5. Fotokatalitik Oksidasyona Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi	63
7.1.6. Başlangıç Boya Konsantrasyonu	64
7.1.7. Işık Şiddeti	67
7.1.8. Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizi Yeniden Kullanım Verimi	69
7.1.9. Fotokatalitik Oksidasyon Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi	71
7.2. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon	72
8. SONUÇLAR	75
8.1. Sonuç	75
8.2.Öneriler	77
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
ADMI	Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi	[-]
AKM	Askıda Katı Madde	[mg/L]
BOİ ₅	Biyolojik Oksijen İhtiyacı 5 günlük	[mgO ₂ /L]
C ₀	Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
CB	İletkenlik Bandı	[-]
C _t	Boyanın t Zamanındaki Konsantrasyonu	[mg/L]
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde	[mg/L]
dk	Dakika	[-]
Ebg	Enerji Deliği(Band Deliği)	[-]
Fe ⁺³ -Z	demir yüklü zeolit katalizi	[-]
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
φ	Kuantum Verimi	[-]
k	1.Derece Hız Sabiti	[s ⁻¹ ,dk ⁻¹]
k ₁	Adsorpsiyon Katsayısı	[Lmg ⁻¹]
k ₂	Kinetik Hız Sabiti	[mgL ⁻¹ dk ⁻¹]
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mgO ₂ /L]
λ	Dalga Boyu	[nm]
λ _{max}	Maksimum Dalga Boyu	[nm]
M	Kullanılan Zeolit Miktarı	[g]
OH [•]	Hidroksil Radikali	[-]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
q _t	Yükleme Kapasitesi	[mg/g]
r	Reaksiyon Oranı	[mol/s]
RGV	Renk Giderim Verimi	[%]
SC	Yarı İletken	[-]
T	Sıcaklık	[°C]
t	Zaman	[sn, dk, h]

TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOK	Toplam Organik Karbon	[mg C/L]
UV	Ultraviyole	[-]
V	Çözelti Hacmi	[L]
VB	Değerlik Bandı	[-]
VIS	Görünür	[-]
Z	Zeolit	[-]
ZnO	Çinko Oksit	[-]
ZSF	Atık suyun balıklara toksik etkisi seyrelme faktörü	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Tekstil Üretim Proseslerinde Çevresel Etkilerin Aşamaları	3
4.1 Zeolitin morfolojik kafes yapısının görüntüsü	25
4.2. Doğal Zeolit: Maden Cevheri ve Değişik Tane Boyutlu Ürünler (Anonim, 2001b)	26
4.3 Türkiye' nin Zeolit Haritası	27
5.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler	39
5.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler.	40
6.1. UVA Dalga Boyu Dağılım Spektromu	43
6.2 UVA lambaların UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği	44
6.3. Fotokatalitik oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	44
6.4 Boyanın Fotometre Kalibrasyon Grafiği	50
6.5. TOK Kalibrasyon Grafiği	51
7.1. Farklı sıcaklıklarda boya giderim verimleri (500mL, 50mg/L, 1g/L Fe^{3+} -Z, pH 5.2, 15 mmol H_2O_2)	53
7.2. Boyanın farklı sıcaklıklar altında 60. dk daki giderim verimleri	53
7.3. Değişik sıcaklıklarda birinci derecede hız doğruları	54
7.4. Başlangıç sıcaklıklarının birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği	55
7.5. Optimum oksidasyon şartlarının sağlanmasında etkili olan bileşenlerden her birinin eksikliğiyle olan renk giderim verimi değişimleri	56
7.6. Fotokatalitik oksidasyonda pH değişimi (500mL, 50mg/L RO16, 1g/L Fe^{+3} -Z, 15mmol H_2O_2 , 40°C)	58
7.7. Fotokatalitik oksidasyonda pH ların 60. dk daki değişimleri	58
7.8. Değişik pH larda birinci derecede hız doğruları	59
7.9. Başlangıç pH'larının birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği	60

7.10. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun değişimiyle oluşan renk giderim verimi (500mL, 50mg/L RO16, 1g/L Fe ⁺³ -Z, pH 5.2, 40 °C)	61
7.11. Değişik H ₂ O ₂ konsantrasyonunun 60. dk daki renk giderim verimleri	61
7.12. Değişik H ₂ O ₂ konsantrasyonunun birinci derecede hız doğruları	62
7.13. Başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonunun birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği	62
7.14. Katalizör yükünün renk giderim verimine etkisi (500mL, 50mg/L RO16, 15mmol H ₂ O ₂ , pH 5.2)	63
7.15. Değişik oranlardaki kataliz miktarlarının birinci derecede hız doğruları	64
7.16. Boya Konsantrasyonu değişiminin etkisi (500mL, 1g/L Fe ⁺³ -Z, 15mmol H ₂ O ₂ , pH 5.2, 40°C)	65
7.17. Değişik oranlardaki boya konsantrasyonlarının birinci derecede hız doğruları	66
7.18. Değişik oranlardaki boya konsantrasyonlarının birince dereceden hız sabitleriyle	66
7.19. Işık şiddetinin verime etkisi. (500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe ⁺³ -Z, 15mmol H ₂ O ₂ , pH 5.2, 40°C)	67
7.20. Değişik oranlardaki lamba ışık şiddetlerinin birinci derecede hız doğruları	68
7.21. Değişik lamba ışık şiddetlerinin birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği	68
7.22. Yeniden Kullanım Verimi (500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe ³⁺ -Z, 15mmol H ₂ O ₂ , pH 5.2)	69
7.23. Aynı katalizör ile yeniden kullanım veriminin birinci derecede hız doğruları	70
7.24. Aynı katalizör ile yeniden kullanım veriminin birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği	71
7.25. RO16 Boyasının Fotokatalitik Oksidasyonunun Absorbans Spektrumu	72
7.26. Klasik fenton ve zeolit ile modifiye edilmiş foto fenton arasındaki renk ve TOC giderim grafiği. (500mL, 50 mg/L boya konsantrasyonu 1g/L Fe ³⁺ -Z ve Fe ³⁺ , 15mmol H ₂ O ₂ , pH 5.2) (TOC için ○ Fe ³⁺ , □ Fe ³⁺ -Z Renk giderimi için ▼ Fe ³⁺ ▲ (Fe ³⁺ -Z))	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tekstil atıksularının özellikleri	4
2.2.Boyama atıksularının karakteristikleri	5
3.1. Boyaların sınıflandırılması	12
3.2. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları	21
3.3. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar	22
4.1. Zeolitin Kimyasal Yapısı	26
5.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	30
6.1. Ham clinoptilolite için fiziksel parametreler	45
6.2. Ham clinoptilolite in kimyasal bileşimi	45
6.3. Zeolit üzerine zamanla yüklenen Fe^{3+} konsantrasyonu	47
6.4. Remazol Brilliant Orange 3R (Reactive Orange 16) Boyasının kimyasal yapısı ve özelliği	47
7.1. Boya çözeltisine geçen Fe^{+3} konsantrasyonu	69
7.2. TOK analiz sonuçları	73

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünyanın yıllar geçtikçe büyüyen ekonomisi ve bunun sonucunda gelişen endüstri ve teknoloji nedeniyle insan nüfusu hızla artmaktadır. Bu durum karşısında sınırlı olan doğal su kaynakları giderek kirlenmektedir. Evsel ve endüstriyel olarak kullanılan bu sular, kullanıldıktan ve kirletildikten sonra tekrar alıcı ortamlara geri verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular; evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından çok büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksular çevreye bırakıldığında evsel atıksulara oranla doğal yaşama ve ekosisteme daha çok zarar verdiği söylenebilir.

İnsanoğlunun hazır tüketim mallarına ve modaya olan düşkünlüğü küreselleşen dünyada tekstil endüstrisinin hızla yaygınlaşmasına sebep olmuştur. Üretim miktarı ve üretim tekniklerinin gelişmesi ile tekstil endüstri atıkları çevre üzerine olumsuz etkiler bırakmaktadır. İşletmelerdeki üretim tipi, teknolojisi ve kimyasal farklılıklar, atıksuyun değişken karakterde olmasına neden olmaktadır. Bu değişken özelliğinden dolayı atıksuyun kirlilik yükü artmaktadır. Bu zamana kadar bilinçsizce kullanılan su kaynaklarının kirlenmesi, günümüz ve ilerleyen yıllar için doğal kaynakların korunması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu nedenlerden dolayı doğal ortama bırakılan evsel ya da endüstriyel atıksuların arıtılması gerekmektedir.

Tekstil endüstrisi atıksularının deşarj edilmeden önce arıtmaya tabi tutulması gerekmekte ve arıtma sonrası Su Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğindeki standartları sağlaması gerekmektedir. Tekstil atıksularında ve boyalı atıksularda en önemli kirletici parametrelerden biri olan renk için bir limit söz konusu değildir. Ancak estetik açıdan ve ekosistem açısından ciddi problemler yaratmaktadır.

Türkiye son yirmi yıl içinde tekstil boyama ve apreleme endüstrisinde önemli bir büyüme gerçekleştirmiştir. Bu büyüme sonucunda, farklı boyalarla yardımcı kimyasalları içeren, karmaşık yapılarından dolayı biyolojik ve fizikokimyasal arıtma

prosesleri ile arıtilamayan atıksular ortaya çıkmıştır. Boya çıkış suları alıcı ortamda estetiksel olarak problem oluştururken ekolojik dengeye de zarar vermektedir. Bu suların yeniden kullanımı ya da boya işlemlerinde malzemenin yeniden elde edilmesi istenmektedir

Renk gidermede farklı teknikler kullanılabilmektedir. Ancak biyolojik ya da kimyasal metotlar kıyaslandığında biyolojik proseslerin bu tarz atıksularının giderilmesin de istenilen ölçüde renk giderimi sağlamadığı kimyasal yöntemlerin daha verimli olduğu görülmüştür.

Bu çalışmanın amacı boyar madde içeren atıksuların Foto-Fenton yöntemi ile arıtilabilirliğinin araştırılmasıdır. Çalışmada tekstil endüstrisinde boyar madde olarak kullanılan Reaktif Mono Azo Remazol Brilliant Orange3R (C.I. Reactive Orange 16) kullanılmıştır. UVA aydınlatması altında demir yüklü zeolitin ($\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$) katalizör olarak kullanıldığı fotokatalitik oksidasyonda renk gideriminin performansı çeşitli proses değişkenleri ile araştırılmıştır. Reactive Orange 16 boya çözeltisinin farklı konsantrasyonları ile katalizör konsantrasyonları, ışık şiddeti, pH parametrelerinin renk giderimi üzerine etkisi incelenmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Endüstrinin Çalışma Alanı

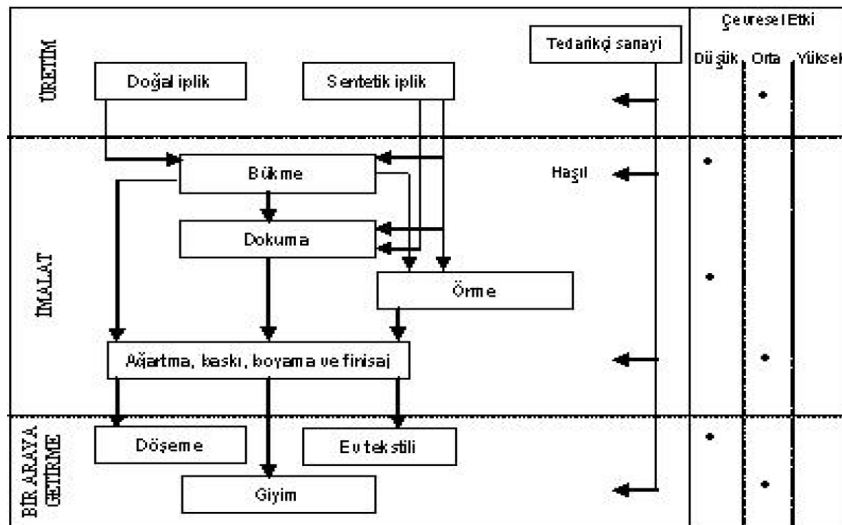
Bu endüstrinin kullandığı materyaller, evsel, endüstriyel ve ticari pazarlar için iplik, kumaş ve son kullanıcılar için yapılan ürünlerden oluşmaktadır. Tekstilde üretimde kullanılan 3 ana tip iplik bulunmaktadır.

- Hayvansal bazlı iplikler; yün ve ipek gibi.
- Bitkisel bazlı iplikler; pamuk ve keten gibi.
- Sentetik iplikler; naylon ve akrilik gibi

2.2. Endüstrinin Gruplandırılması

Bu endüstride kullanılan hammadde elyafıdır. Elyafılar doğal ve doğal olmayan olmak üzere iki kısımda incelenir. Tekstil endüstrisi de elyaf cinsine göre değerlendirilebilir.

- a. Sentetik Tekstil
- b. Pamuklu Tekstil
- c. Yünlü Tekstil



Şekil 2.1. Tekstil Üretim Proseslerinde Çevresel Etkilerin Aşamaları

2.3. Tekstil Atıksularının Özellikleri

Bu tür atıksularının karakterleri endüstrinin gruplandırmasına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Tekstil endüstrisi atıksularında proste çok değişik yapıdaki boyalar kullanılmaktadır. Ayrıca boyama, diğer tekstil prosesleri olan hazırlama, yıkama ve aprelemeye nazaran oldukça fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir prostedir. Boyama işleminden gelen atıksuların içerisinde önemli miktarda boya banyo kalıntıları ve fikse olmamış boyarmaddeler bulunmaktadır. Aktif maddeler ve tekstil yardımcı maddelerine bağlı olarak KOİ ve renk parametreleri gibi kirleticileri içermektedirler [Grau, 1992]. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir [Vandervivere ve ark, 1998]. Tekstil atıksularında temel kirletici parametreler aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

Boyalı atıksular, yeteri kadar arıtilamazlarsa, bu tür kimyasal maddeleri içeren atıksular sadece kentsel kanalizasyon sistemlerinin ya da ikincil arıtma ünitelerinin performansının inhiye olmasına neden olmakla kalmaz alıcı ortamdaki sucul yaşamın olumsuz yönde etkilenmesine ve estetik açıdan problemlerin oluşmasına neden olurlar.

Çizelge 2.1. Tekstil atıksularının özellikleri

Fiziksel Parametreler	Kimyasal Parametreler	Biyolojik Parametreler
- Çözünmemiş bileşikler - Sıcaklık - Koku - Renk - Radyoaktivite - Köpük - Korozyon - Çözünmüş oksijen	- KOİ - pH - Asidite - Alkalinite - TOK - Sertlik - Fenol - Yağ - Hidrokaronlar	- BOİ₅ - Bakteriler

Boyama atıksuları genelde koyu bir renge sahiptir. pH aralığı oldukça geniştir. Genellikle yüksek sıcaklığa, yüksek KOİ'ye, yüksek toplam çözünmüş katı miktarına, iletkenliğe sahiptir.

Tekstil boyaları ve bitirme işlemlerinin ürünleri atıksuyun büyük miktarını oluşturur. Bunlar yüksek renk ve organik madde konsantrasyonları içerirler [Slokar et al, 1998]. Tekstil, deri ve boya endüstrisi gibi farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikleri içermektedirler. Hacmi ve kompozisyonu göz önüne alındığında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular diğer endüstriyel sektörlere oranla daha fazla kirletici özelliğe sahiptir [Yoo et al, 2000]. Renkli atıksular kullanılan doğal sulara ulaştığı zaman estetik problemler yaratır. Boyalar güneş ışığını kuvvetli emilimler yapar ve bu yüzden ekosisteme endişe verici ve suda yaşayan bitkilerin fotosentetik aktivitelerini engeller [Kuo, 1992].

Çizelge 2.2. Boyama atıksularının karakteristik özellikleri.

Boya Türü	Elyaf Çeşidi	Renk ADMİ	BOİ₅ mg/L	TOK mg/L	AKM mg/L	ÇKM mg/L	pH
Asit	Poliamid	400	240	315	14	2028	5.1
1-2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazık	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sic.	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

ADMI: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü renk birimi.

BOİ₅: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

AKM: Askıda Katı Madde

ÇKM: Çözünmüş Katı Madde

Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. İlerleyen Çizelgede farklı boyaların kullanıldığı ve farklı elyafların boyandığı boyahane atıksularının karakterizasyonuna ilişkin bazı değerler görülmektedir [Correia et al, 1994]

Türkiye’ de yapılan bir çalışmada bir pamuklu tekstil fabrikasının atıksuyunu temsil eden simüle atıksuyun anaerobik/aerobik ardışık bir biyolojik sistemle arıtımı yapılarak, sistemin arıtım verimi değerlendirilmiştir.

Bu özelliklerinden dolayı atıksu arıtma tesislerinde bu tarz atıksular problemlere sebep vermektedir. Bu problemler renkte süreklilik ağır metalde, sıcaklıkta, pH da aşırılık ve çamurda kabarma olarak sayılabilir.

2.4. Tekstil Atıksularının Deşarj Standartları

Tekstil atıksularının deşarj edilebilme ölçütleri, 31 Aralık 2004 tarihli ve 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde belirlenmiştir. Bu yönetmeliğe göre;

Tekstil sanayi sektörü; açık elyaf, iplik üretimi ve terbiyesi, dokunmuş kumaş terbiyesi, pamuklu tekstil ve benzerleri, çırçır sanayi, yün yıkama, terbiye, dokuma ve benzerleri, örgü kumaş terbiyesi ve benzerleri, halı terbiyesi ve benzerleri, sentetik tekstil terbiyesi ve benzerleri olarak gruplandırılmıştır.

Bu gruplandırmaya bağlı olarak deşarj standardı yönetmelikte Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye, Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri, Pamuklu Tekstil ve Benzerleri, Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri, Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri, Halı Terbiyesi ve Benzerleri, Sentetik Tekstil Terbiyesi ve

benzerleri olarak sınıflandırılarak verilmiştir. Bu deşarj standartları ilgili yönetmelikteki Tablo 10.1, 10.2, 10.3, 10.4, 10.5, 10.6 ve 10.7 de verilmiştir. Bu standartlarda BOİ₅, KOİ, Toplam askıda katı madde, Amonyum Azotu, Serbest klor, Sülfür, Sülfid, Toplam Krom, Yağ ve gres, pH ve ZSF parametreleri açısından kısıtlamalar bulunmaktadır.

Renk, atıksu deşarjında mevcut standartlara göre sınırlayıcı bir parametre olmamakla birlikte estetik açıdan bir problem yarattığı gibi suyun yeniden kullanımını da kısıtlamaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından verilmiş olan kıyasal deşarj standardında renk için açık denizlere deşarj sırasında maksimum 1:40 seyrelmede renk oluşmaması, kapalı alanlarda ise 1:20 seyrelmede renk oluşmaması istenmektedir [Pala,1998]. Avrupa Birliği ülkelerinde ise Avrupa Normu EN ISO 7887 çerçevesinde endüstriyel atıksular için de renk parametresi ve sınırları verilmektedir [Barlas, 1999].

2.5. Tekstil Atıksularının Arıtma Yöntemleri

Tekstil endüstrisi atıksularında kirletici parametrelerinin çok çeşitli olması, bu sektöre ait atıksuların arıtılmasında farklı arıtma yöntemlerinin kullanılmasını gerekli kılar. Atıksu arıtma tesislerinin ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin en aza indirilebilmesi için en uygun arıtma tipinin belirlenmesi gerekir. Tekstil atıksularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların çeşitli bileşimlerinden meydana gelen geleneksel metotlar mevcuttur [Kuo, 1992].

Tekstil atıksularının arıtımı için fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotların çeşitli bileşimlerinden meydana gelen geleneksel metotlar da mevcuttur [Abo et al, 1988]. Tekstil atıksuları kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasal veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca değiştirilebilir olmasından dolayı genellikle kimyasal yöntemlerle arıtılmaktadır [Socha, K., 1991].

Yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin çoğu, boya, KOİ ve bulanıklık gideriminde etkili olmalarına rağmen renk gidermede etkisiz kalmaktadırlar [Lin and Chen, 1997].

Tekstil endüstrisi arıtma uygulamaları dört aşamada ele alınabilir. Bunlar ön arıtma, fiziko-kimyasal arıtma, biyolojik arıtma ve ileri oksidasyon sistemleri olarak sınıflanabilir.

2.5.1. Ön Arıtma

Tekstil atıksuların kanala veya bir arıtma tesisine verilmeden önce bazı kirletici değerlerinin belli standartlara indirilmesi istenir. Böylece tesiste karşılaşılabilecek problemlerin önlemleri baştan alınmış olur. İlk arıtma atıksularda AKM (Askıda Katı Madde) giderimi, dengeleme ve pH ayarını kapsar. Proje debisinden farklı akımlar için atıksuyun günlük salınımlarının dengelenmesi ve pH, renk ve KOİ konsantrasyonlarında değişimden dolayı dengeleme tanklarında depolanması gerekmektedir. Dengeleme yapılmadığında proje debisinden büyük akımlar olduğunda debi açısından arıtma tesisinde şok yükleme meydana gelir. Aynı zamanda dengeleme ünitesi ile tesise giren atıksuyun aşağı yukarı aynı karakterde olması da sağlanmış olur. Izgaradan geçirme işlemi, kum tutma ve çöktürme işlemleri de uygulanan fiziksel giderim yöntemidir. Bu giderimlerin bir kısmı da dengeleme ünitesinde gerçekleşmiş olur.

2.5.2. Fiziko-Kimyasal Yöntemler

Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde flokleşme ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen flokleşme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir [Tünay, O., ve

ark.(1996)]. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alümin daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir[Tünay, O., ve ark.(1996)].

Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal Yöntem 1990'lı yılların ortalarında geliştirilmiştir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör, anot, katot, iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta, yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu arttırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar [Scoott, 1995].

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum,...) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

Membran Prosesler

Membran prosesler, hem kumaş boyasını uzaklaştırma ve kimyasal maddelerin yeniden kullanımını sağlama hem de boya malzemesi ile yardımcı kimyasal maddeleri yoğunlaştırılmış hale getirme ve temiz su elde etme potansiyeline sahiptir. Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmos hem tam ölçekli arıtma için hem de suyun ve kimyasalların yeniden kullanımı uygulanmaktadır. Yün yıkama suları, sıcak yıkama çözeltisi içerip yüksek pH da deterjan ve çok yüksek KOİ konsantrasyonuna sahip olduğu için filtrasyon teknikleri ile arıtılabilmektedir. Tam ölçekli ultrafiltrasyon yöntemi ile $< \% 80$ KOİ, yağlar ve askıda madde arıtımı gerçekleştirilmektedir. Filtrasyon prosesleri, konsantre akımın uzaklaştırılması probleminden dolayı sınırlı bir uygulama alanına sahiptir. Ozonlama ve membran nanofiltrasyonu ile yüksek renk konsantrasyonuna sahip boyalı atıksular arıtılmaktadır. Ayrıca mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmos membran proseslerinin ikincil arıtmadan çıkmış atıksulara uygulanması, maddi olarak ulaşılabilir özellikte olup yeniden kullanım standartlarını da sağlanmaktadır (Metcalf ve Eddy, 2003).

Adsorbsiyon

Biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş organik maddelerin giderimi için, adsorpsiyon kademesinden yararlanılmaktadır. En etkin adsorpsiyon maddesi, aktif karbondur. Aktif karbon adsorpsiyonu, renk gideriminde en verimli işlemlerden biridir. Aktif karbon ya bir son işlem olarak temel arıtma yöntemlerinden sonra bir yatak içerisinde uygulanmaktadır, ya da aktif çamur sisteminde havalandırma havuzuna ilave edilmektedir. Bir son işlem olarak uygulandığında, filtrasyondan geçen sularda kalan artık organik maddeler ile renk giderimini sağlamaktadır; aktif çamur sistemine ilave edildiğinde ise, renk gideriminin yanında aktif çamurun organik madde giderme verimini de arttırmaktadır. Ancak bu maddenin pahalı oluşu, kullanımında geri kazanma yöntemlerine başvurulmasını gerektirmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003)

2.5.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtılabilirlik, genellikle tekstil atıksularının BOI veya KOI değerlerinin biyolojik ayrışma oranlarıyla değerlendirilir. Sistemin performansını belirlemek için konvansiyonel parametrelerle birlikte mikrokirleticiler de göz önüne alınarak KOI giderme mekanizmasının yanısıra KOI giderme veriminin de dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003).

Tekstil endüstrisinde damlatmalı filtreler pek tercih edilmezler. Bunun sebebi biyolojik arıtılabilirliğin çok farklı gruplarda olması, homojen bir giderim hızının sağlanamamasıdır. Örneğin nişasta, alkol gibi maddeler yüksek hızda ayrışmaktayken, deterjan, yüzey aktif maddeler ise orta hızda ayrışmaktadır. Bu durumda yüksek hızlı biyofilm sistemler bile çok büyük olmakta, çok fazla alan gerektirmekte ve ekonomik olmamaktadır. Ancak biyolojik arıtılabilirliğe göre homojen hızlar varsa biyofilm sistemler kullanılabilir. Kullanılan en yaygın sistem aktif çamur sistemleri olmakla beraber bunun çeşitleri içinde en çok tercih edileni uzun havalandırmalı sistemlerdir. Bu sistemlerden çıkan çamur yoğunlaştırıldıktan sonra filtrepres veya beltpresle susuzlaştırılmaktadır.

2.5.4. İleri Oksidasyon Yöntemleri

Tekstil boyama ve bitim işlemlerinden kaynaklanan atıksuların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri “İOP” (Advanced Oxidation Processes (AOP's) yirmi yıldan fazla süredir başarı ile uygulanmaktadır. Bu konu ile ayrıntılı bilgi Bölüm 5’de verilecektir.

3. BOYAR MADDELER

Boyalar, tabiî ve sentetik olmak üzere iki ana grupta incelenebilir.

- Tabiî organik boyalar, yüzyıllar boyunca kullanılagelmiş ise de sentetik (suni) organik boyaların çoğalması karşısında çok az kullanılır olmuştur. Tabiî organik boyaların örnek olarak yosun boyaları, çeşitli bitki ve ağaçlardan elde edilen boyalar sayılabilir.
- Sentetik boyalar çoklukla elyaf boyasında kullanılmaktadır. Bu bakımdan genel olarak, bazik boyalar, tuz, boyalar, asit boyalar, küp boyalar, geliştirme boyaları, lâk boyalar olmak üzere altı bölüme ayrılır.

Boyalar için en iyi bilinen uluslararası sınıflandırma sistemi Colour Index'tir. Society of Dyers and Colourists tarafından 1924'te bulunmuştur. Bu sınıflandırmada ilk olarak boyaların uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre de C.I. numarası atanmaktadır. C.I. numaraları ve jenerik isimlerin şirketler tarafından kullanılması için şirketlerin Society of Dyers and Colourists'e kayıt olmaları gerekir. Boyalar kimyasal özelliklerine göre veya uygulama metoduna göre sınıflandırılabilir [Şentürk,E 2004]. Yaygın olarak kullanılan boyaların sınıflandırılması çizelge 'de sunulmaktadır.

Çizelge 3.1 Boyaların Sınıflandırılması [Buckley, C.A.,1992]

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

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

Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi, ancak bu dezavantaj heterhalkalı bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir [Başer, İ., ve İnancı, Y.,1990].

3.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

3.1.1.Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülünde en az bir tane tuz oluşturabilen grup vardır. Sentez sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyor ise bu çözündürücü grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak boyarmadde sentezinde tercih edilen başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3'e ayrılır.

3.1.1.1 Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler:

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

3.1.1.2.Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler:

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

3.1.1.3.Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler:

Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar.

3.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler:

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyarmaddeler çeşitli gruplara ayrılabilir.

3.1.3. Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

3.1.3.1.Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler:

Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

3.1.3.2.Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler:

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddelerinin uygulanması bu prensibe göredir.

3.1.3.3.Polikondensasyon Boyarmaddeleri:

Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.

Bunlardan Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar. Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

Pigmentler: Boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar [Başer, İ., ve İnancı, Y.,1990].

3.2 Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısına değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakmaktadırlar. Bu nedenle boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır [Başer, İ., ve İnancı, Y.,1990].

3.2.1.Bazik (katyonik) Boyarmaddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde bulunan boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf-boyarmadde tuzunu oluştururlar.

Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyarmaddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar, çünkü reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde çok parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklılıkları iyi olduğundan “orlon” boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve 80–90 °C ‘de boyama yapılır [Gezergen Asma, S., (1998)].

3.2.2.Asit Boyarmaddeler

Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Asit boyarmaddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamid (naylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddeler, 60-80 oC 'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [Gezergen Asma, S., (1998)].

3.2.3.Direkt Boyarmaddeler

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

Direkt boyarmaddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyarmaddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekir. Bu ancak boyarmadde kümelerinin oluşması ile mümkündür. Boyarmadde molekülleri van der Waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyarmaddeler elyafı çok küçük olan kanallara difüzlenir. Boyarmadde konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere doğru hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen boyarmaddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler [Gezergen Asma, S., (1998)].

Direkt boyarmaddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kağıt, deri, ipek, naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir.

3.2.4.Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlanır. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyarmaddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılır [Gezergen Asma, S., (1998)].

3.2.5.Sülfür Boyarmaddeler

Sülfür boyarmaddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100 °C 'de) kullanılırlar [Gezergen Asma, S., (1998)].

3.2.6.Küpe Boyarmaddeler

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Bu boyarmaddeler karbonil grubu içerir ve suda çözünmezler. Bunlar sadece indirgeme ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır [Gezergen Asma, S., (1998)].

3.2.7.Mordan Boyarmaddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Değişik şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir, daha sonra da krom indirgemek için potasyum hidrojen tartarat kullanılır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyo içinde yapıldığı zaman ise pH 6 civarına getirilerek, amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenir. En çok kullanılan ve hızlı olan, yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyamadır [Gezergen Asma, S., (1998)].

3.2.8.Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdıkları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2 'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [Eyvaz, M., (2005)].

3.2.9.Pigment Boyarmaddeler

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Elyaf üzerine bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır.

Sıkılarak kurutulduktan sonra 140 – 170 °C ‘de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır [Eyvaz, M., (2005)].

3.2.10.Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofor elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir [Eyvaz, M., (2005)].

Dispers boyarmaddelerin elyaf içine difüzyonu oldukça yavaştır. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değillerdir. Dispers boyarmaddeler poliester, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır [Eyvaz, M., (2005)].

3.3. Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza boyarmaddeleri

Boyar maddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin,

indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinon, ftalosiyenin, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilmektedir [Özcan, Y., (1978)].

3.3.1. Azo bileşiklerinin bazı özellikleri

Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu ($-N=N-$) içeren bileşiklerdir. İçerdiği azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir [Reife,A and Fremann,H.,S., 1991].

Temel kromojen yapı azobenzendir. Farklı yapıdaki süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığında bu bileşikler fenilazobenzen olarak adlandırılır.

Indigo boyalar Vat boya gurubuna girmektedir. Vat boyalar; indigoid, indigo ve thioindigo boyalar ile antraquinoid boyalar (Caledon Golden Yellow 3G) olarak iki grupta toplanabilir [Vigo, 1997]. Tekstil endüstrisinde kullanılan indigo ve diğer boyar maddeler kimyasal koagülasyon ve flokülasyon proseslerinin tek başına kullanıldığı durumlarda düşük arıtma verimleri ile giderilmekte, konvansiyonel aerobik aktif çamur sistemleri ile de inert boyar maddeleri içeren atıksuda renk ve inert KOİ giderimi yeterince yapılamamaktadır. Aerobik ortamda, boyaların mikroorganizmalar tarafından parçalanmasının zor olduğu saptanmıştır [Kulla, 1981].

Reaktif boyalar tekstil endüstrisinde en fazla kullanılan boyalardır. Reaktif boyaların çoğu uygulama sırasında hidrolize uğrar ve reaktif boyar maddelerden bazıları hidroliz reaksiyonuyla yarışarak inaktif duruma getirilirler. Bu, sudaki sabit

olmayan hidrolize boyar maddelerde geçerlidir ve fabrika çıkış atıksularındaki zengin kabul edilemeyen seviyelerini üretir. Ayrıca, reaktif boyalar kimyasal olarak kararlıdır ve bu yüzden geleneksel arıtma işlemleri ile arıtma yetersiz kalır. Yaygın olarak kullanılan bazı remazol reaktif tekstil boyaları aşağıda çizelge 4 verilmiştir. Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400–700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir

Çizelge 3.2. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları

Marka Adı	CI Index	Anchor Grup	Kromofor Grup
Remazol Black A	-	VS+DCT	-
Remazol Black B 133	Black 5	VS+VS	Diazo
Remazol Black RL	Black 31	VS	Azo Cu complex
Remazol Black GF	-	VS+VS	-
Remazol Black NF	-	VS+VS	-
Remazol Deep Black N150	-	VS	-
Remazol Turquoise Blue G133	Blue 21	VS	Phthalocy./Cu comp.
Remazol Navy Blue GG	-	VS+VS	-
Remazol Navy Blue RGB	-	VS+VS	-
Remazol Brilliant Blue R	Blue 19	VS	-
Remazol Brilliant Blue RN	-	VS	-
Remazol Brilliant Blue BB	Blue 220	VS	Formazan Cu compl.
Remazol Brilliant Violet 5R	-	VS	-
Remazol Blue CA	-	MFT+VS	-
Remazol Red 3B	-	VS	-
Remazol Red GWF	-	VS	Azo
Remazol Red	Red 23		-
Remazol Red RB 133	Red 198	MCT+VS	-
Remazol Rot 3B (Red 3B)	-	VS	-
Remazol Brilliant Red F3B	Red 180	VS	-
Remazol Brilliant Red 3BS	-	MCT+VS	-
Remazol Red RR	-	MCT+VS	-
Remazol Red FLM	-	VS	-
Remazol Orange RR gran	-	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Orange 3R	Orange 16	VS	Azo
Remazol Orange BN	-	VS	-

Remazol Brilliant YellowGL	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellow 4GL	Yellow160	VS	Azo
Remazol Golden Yellow RNL	Orange107	VS	Azo
Remazol Yellow GR	Yellow 15	VS	-
Remazol Yellow GN	-	VS+VS	-
Remazol Yellow 3RS	Yellow176	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Green GB	-	VS	-

Çizelge 3.3. Boyama prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür, Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelinin nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit, Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum hidroksit ve karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers edici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik Katyonik ve Noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	H ₂ O ₂ , Sodyum Nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum Hidosülfid Sodyum Sülfid	Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyaların uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil Fenoller Klorlu Benzenler	Adsorpsiyonun artırılması

3.4. Boyar Maddelerle İlgili Kısıtlamalar

Kansere sebep olması nedeniyle, azo - boyar maddeleri ile üretilen deri, tekstil ve hazır giyim ürünleri bazı Avrupa ülkelerinde yasaklanmakta olup, Bakanlığımızca da yapılan araştırmalar neticesinde, ekte listesi verilen aril aminler ile bunları içeren azo - boyar maddelerinin, Gıda Maddelerinin ve Umumi Sağlığı ilgilendire Eşya ve Levazımın Hususi Vasıflarını Gösteren Tüzük'ün 31.Bölüm 661, 662 ve 664. Madde hükümleri çerçevesinde, giyilecek eşya ve elbiselerin boyanmasında kullanıldıklarında insan sağlığına zarar verebilen (genellikle

kanserojen) maddeler sınıfına girdiği ve bunların deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanımının insan sağlığı açısından uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle 1 Mart 1995 tarihinden itibaren söz konusu aril aminler ile bunları içeren azo - boyar maddelerinin deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde ve bunların boyahanelerinde kullanılmalarının yasaklanmasına karar verilmiştir [T.C. SAĞLIK BAKANLIĞI sayı: 15488 / 29.12.1994].

4.ZEOLİTLER

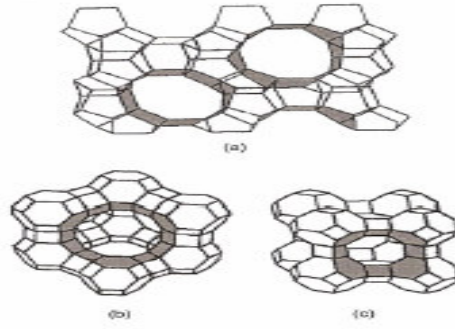
4.1.Zeolit tanımı

İçinde tersinir iyon değişimine ve dehidrasyona izin veren alkali ve/veya toprak alkali katyonlarla, su moleküllerinin bulunduğu gözenekleri barındıran, üç boyutlu ağ örgüsüne sahip aminosilikatlar, zeolit olarak tanımlanır [Mumpton 1978; Flanigen 1983 ve Gottardi 1978]. Fiziksel olarak kanallı ve poroz yapısında su molekülleri ve değişebilir katyonları barındırır. Oksijen, alüminyum ve silisyumdan oluşan kristal yapının en küçük yapı birimi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{3-}$ dörtyüzlüdür.

Zeolitler son çeyrek asırda önem kazanmalarına karşın, gerçekte onların kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanır. Özellikle zeolit içeren tüfler hafif, dayanıklı ve kolaylıkla kesilip işlenebilir olduklarından Romalılar devrinden beri yapı taşı olarak kullanılmışlardır.

4.2. Zeolitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip üç boyutlu sulu aluminosilikatlardır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarında ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Zeolitlerin kristal yapıları en küçük yapı birimi olan $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{3-}$ dörtyüzlülerden oluşmaktadır [Mumpton 1978; Flanigen 1983]. Zeolitlerin kristal yapısını oluşturan tetrahedrallerin zincir bağlanmalarının gösterildiği Şekil 2’de dörtyüzlü (tedraeder)’lerin merkezlerinde Si^{+4} veya Al^{+3} atomu ve köşelerinde ise oksijen (O^{2-}) atomu bulunmaktadır. Her O^{2-} atomu komşu iki dörtyüzü tarafından paylaşılmaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmaları sonucu farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir. Bu sistem, kendi açıklıklarından daha küçük olan moleküllerin geçişini sağlar ve bu yüzden, literatürde “moleküler elek” adını almıştır [Kaya, A. ve ark. 2006]. Şekil 4.1.’de buna örnek gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Zeolitin morfolojik kafes yapısının görüntüsü

Zeolitin temel yapısı olan dörtyüzlülerdeki oksijenle bağ yapan merkezdeki Si^{+4} iyonunun yerine üç bağ yapabilen Al^{3+} iyonu almasıyla kristal yapıda negatif yük fazlası oluşmaktadır. Bu negatif yükün Na, Ca ve K gibi pozitif yüklü alkali ya da toprak alkali iyonlar tarafından dengelenmesi gerekmektedir. Tam dengeli bir yapıda silisyumun yerini alüminyum, en fazla 1/1 oranında alabilir. [Mumpton 1978; Flanigen 1983, DTP Sekiz Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu 2001 Ankara].

Bu yapının diğer en önemli özelliği, büyük oranda boşluk ve kanal içermesi; bu boşluk ve kanallarda yer alan suyu yüksek sıcaklıklarda yapı bozulmadan kaybedebilmesidir. Bu nedenlerle adsorbsiyon, iyon değişimi ve dehidrasyon uygulamalarında başarıyla kullanılır. Bu çalışmada zeolitin katalitik reaksiyonlara yatkınlığı özelliği kullanılmıştır. Katalitik reaksiyonlar, genellikle kristalin katalizörlerinin boşlukları içerisinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutları mutlaka reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği boyutlarda olmalıdır. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygundur.

Zeolitlerin genel kimyasal formülü “ $\text{M}_x \text{D}_y [\text{Al}_x + 2y \text{Si}_n - (x+2y)\text{O}_{2n}].m\text{H}_2\text{O}$ ” şekilde verilebilir [Mumpton 1978; Flanigen 1983]. Burada M: Na, K veya diğer (+1) değerlikli katyonlar, D: Mg, Ca, Si, Ba ve diğer (+2) değerlikli katyonlar olarak verilmiştir.



Şekil 4.2. Doğal Zeolit: Maden Cevheri ve Değişik Tane Boyutlu Ürünler

(Anonim, 2001b)

Çizelge 4.1. Zeolitin Kimyasal Yapısı [ALTAN, A. ve arkadaşları 1998]

Kimyasal Yapısı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Ti	Ag	N	B (ppm)
%	71.29	13,55	1,15	3,50	5,90	1,96	0,70	0,60	0,02	0,04	Yok	30

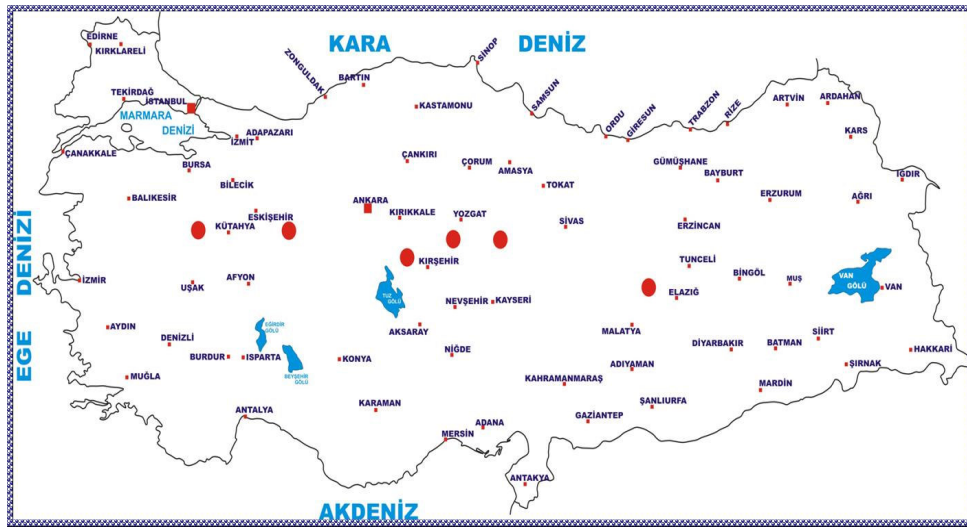
4.3. Ülkemizde ve Dünyada Zeolit

Değişik ülkelerde 1960'lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlayan zeolitler, ülkemizde ilk defa 70'li yıllarda ticari bir ürün ve endüstriyel hammadde olarak görülmeye başlanmıştır. Araştırma grupları tarafından belirlenen doğal zeolit minerali sayısı 40 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en bilinenleri; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierite, heulandite, mordenit, stilbit ve filipsittir [Doğan, H., (2003)].

Ülkemizde, özellikle Batı Anadolu ve Trakya'da 1970'li yıllardan itibaren yapılan çalışmalar ile geniş yayımlı çeşitli zeolit oluşumları ortaya konmuştur [Esenli, F. ve Özpeker, I., 1993]. Doğal zeolitler açısından ülkemizin yaklaşık 50 milyar tonluk bir rezerve sahip olduğu, önemli bir kısmının klinoptilolit cevherinden

oluştugu bildirilmektedir. [Esenli ve Özpeker, 1993; Göktekin, 1987]. Ülkemizin özellikle batı ve kuzeybatı bölgelerindeki volkano-sedimanter serilerin piroklastik kayalarında zeolitlenme yaygındır. Bigadiç rezervleri buna en iyi örneklerden biridir; diğerleri de Ankara Polatlı Mülk Oğlakçı bölgesi, Şaphane, Gediz, Emet ve Gördes yöreleridir.

Maden Tetkik Arama Enstitüsü'nün hazırladığı haritaya göre zeolit, özellikle Balıkesir'in Bigadiç ve Manisa'nın Gördes ilçelerinde bolca bulunuyor. Türkiye'de doğal zeolit rezervi 50 milyar ton civarındadır



Şekil 4.3. Türkiye'nin Zeolit Haritası [Maden Teknik Arama]

Türkiye'de kısıtlı ölçülerde değişik kullanım amaçlı olarak zeolit madenciliği yapılmaktadır.

4.4. Zeolit Üretimi

Zeolit yatakları, genellikle yatay tabakalardan oluşmaktadır. Bu yatakların üzerinde çoğunlukla örtü tabaka yoktur. Bu nedenle zeolitler, açık ocak işletme yöntemiyle işletilmektedir [Esen, F., (2006)]. Zeolit üretimi, ham madde doğadan çıkarılıp yalnızca kırma, kurutma ve eleme işlemlerinden sonra piyasaya sürülür. Bu nedenle zeolitler, kimyasal bir proses gerektirmeden sadece basit birkaç fiziksel proses

sonrasında satışa sunulabilir. Maliyet olarak doğal zeolitın yaklaşık fiyatı 2004 fiyatlarıyla 0.05 YTL/kg dır [Yörükoğulları, E., 2005].

Türkiye zeolit yatakları üzerine ilk araştırmalar 1971 yılında başlatılmıştır. Batı Anadolu Bölgesini kapsayan bu çalışmalarda sedimanter orijinli analsim ve klinoptilolit yatakları saptanmıştır. Türkiye’de bilinen zeolit yatakları ve yatağın ana zeolit minerali aşağıda verilmiştir:

1. Bahçecik, Gölpazarı, Göynük(Balıkesir):Analsim
2. Polatlı, Mülk – Oğlakçı(Ankara): Analsim
3. Bigadiç, Osmancı, Kıyastepe ve Kadıköy (Balıkesir): Klinoptilolit
4. Şaphane(Kütahya): Klinoptilolit
5. Hisarcık(Gediz): Klinoptilolit ve analsim
6. Yukarı Yoncağaç (Emet): Klinoptilolit
7. Ege Bölgesi: Gördes, Urla, Kırkağaç ve Yağmurlu (Manisa): Klinoptilolit
8. Orta Anadolu (Kapadokya) Bölgesi: Eriyonit, Şabazit, Klinoptilolit ve Mordenit

Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit mineralleri bilim adamlarını yapay zeolit üretime üzerine araştırmaya itmştir. 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan çalışmalarla olumlu sonuçlar alınmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip ilk yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. O zamandan günümüze 150'nin üzerinde zeolit çeşidi yapay olarak sentezlenmiştir.

4.5. Kullanım Alanları

Ticari olarak kullanıldığı bilinen beş çeşit zeolit belirlenmiştir. Bunlar: Klinoptilolit, kabazit, mordenit, erionit ve filipsittir. Doğal zeolitler dünyanın birçok yerinde kaya formunda mineraller şeklinde bulunur ve Türkiye de oldukça geniş rezervlerle önemli bir konuma sahiptir. [Ataman, G., 1997. Baysal, O., ve ark., 1986. Kaya, A. & Durukan, S., 2004].

Doğal zeolitler, amonyuma (NH_4^+), ağır metal iyonlarına (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} vb.), radyoaktif iyonlara (Sr^{+2} , Cs^+) karşı gösterdikleri özel seçicilik, asit ortamlardaki yüksek stabilite, moleküler elek özellikleri ve birim maliyetlerindeki ucuzluk (1/4 oranında) gibi nedenlerle sentetik zeolitlerin kullanımlarının uygun olmadığı proseslerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar [Ayaz, Z., 2004].

Zeolitler gerek bilimsel çalışmalar gerekse ticari uygulamalar açısından yer bilimleri, fizik, kimya, ziraat, hayvancılık, inşaat ve tıbbın ilgi alanındadır [Kocakuşak, S., ve ark., 2001]. Uygulamaya ve pazar geliştirmeye yönelik çalışmalarda doğal zeolitin iyi araştırılmış, yeterli miktarlarda ve aynı özelliği taşıyan bir kaynaktan alınması çok önem taşımaktadır. Aynı mineral adını taşıyan zeolit kimyasal açıdan iyi karakterize edilmez ise uygulama alanında sorunlara neden olabilmektedir.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanılan alanlar 5 bölümde toplanabilir:

- Tarım ve Hayvancılık
- Kirlilik Kontrolü
- Enerji
- Madencilik ve Metalürji
- Tıbbi uygulamalar

5. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

İleri oksidasyon prosesleri yaklaşık 20 yıldır, tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların içindeki parçalanmayan ve toksik olan kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır [Vandervivere PC, Bianchi R, Verstraete W (1998)., Azbar N, Yonar T, Kestioglu K (2004)].

İleri oksidasyon yöntemleri (İOP) suda mevcut kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır. Bu yöntemlere ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, O_3 ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanımıyla oksidasyon örnek olarak verilebilir [Irmak, S., 2000].

Kirletici maddenin doğrudan fotolizi ya da oluşturulan geçici radikaller (süperperoksit, hidroksil, karbonat radikalleri) ile reaksiyonu şeklinde olabilmektedir. $OH^\bullet$ radikali gibi oldukça reaktif ara ürünlerin oluşturulduğu için biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme ve bu bileşikleri CO_2 ve H_2O ya mineralize etme özelliğine sahip seçici olmayan bir radikaldır [Onur, M., 2007].

Çizelge 5.1. İleri Oksidasyon Prosesleri [Andreozzi, R., ve ark. 1999]

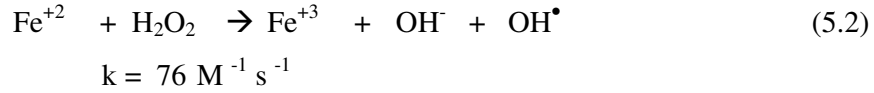
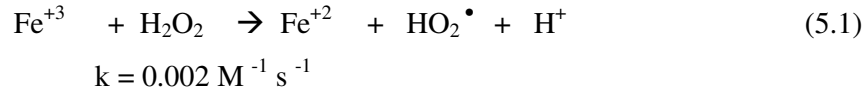
Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2/Fe^{+2}	Fenton
H_2O_2/Fe^{+3}	Fenton-benzeri
$UV/H_2O_2/Fe^{+2}(Fe^{+3})$	Foto Yardımcı Fenton
$(H_2O_2/Fe^{+3}$ -oksalat	
Mn^{+2} /Oksalik Asit/Ozon	
$TiO_2/h\nu/O_2$	Fotokataliz
O_3/H_2O_2	
O_3/UV	
H_2O_2/UV	

İleri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularında renk, KOİ ve TOK gideriminde kullanılmıştır. Bunlardan bazıları; (Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$), Fenton-benzeri ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ile homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri uygulamalarıdır [Lin SH and Lai CL 2000., Chen GH et al 2003].

İleri oksidasyon prosesleri, serbest radikaller oluşturan (HO_2 , OH) ve atıksu arıtımında uygulanan etkili yöntemlerdendir [Huang CP et al, 1993]. Hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$) oldukça agresif ve reaktif bir yapıya sahip olduğu, sulu ortamda reaksiyona girdiği organik ve inorganik maddelere karşı güçlü bir oksidanttır [Legrini O et al, 1993]., Safarzadeh-Amiri A et al, 1997]. Bu radikaller UV radyasyonunun ozon ve H_2O_2 ile olan kombinasyonu ve foto kataliz reaksiyonları ile kompakt bir formda oluşmaktadır [Venkatadri R and Peters RW 1993].

Fotokatalitik oksidasyon; İOP proseslerinden olan proses şu şekilde açıklanabilir: Fotonlar katalitik reaksiyonda karıştırıldığı zaman, sistem fotokatalitiklerden birisi haline gelir. Katalizör hem zeminin substratı hem uyarılmış durum veya ilk foto ürün ile birbirini etkileyerek foto reaksiyonu hızlandırabilir. Henüz ticari olarak geçerli olmamasına rağmen, fotokatalitik proses akarsudaki atıklarda çözünmüş organikler ve bakteriyel cisimlerin yıkımı geleneksel su arıtma metodlarına alternatif sağlar. Proses ultraviyole ışık ve oksidant çalıştırarak homojen veya hava yarı iletken partiküller (fotokatalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen olabilir [Serpone, N.,2005].

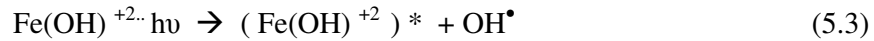
Organik maddenin oksidasyonu için $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ (fenton reaktanı) ve $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton–benzeri reaktan) proseslerinden yararlanabileceği ispatlanmıştır [Ghiselli G et al, 2004]. Bununla birlikte Fe^{+3} ‘ün H_2O_2 karşı reaksiyon ilgisinin düşük olduğundan, $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2$ reaktanı ile organik maddenin ilk bozunma hızının, $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ göre çok yavaş olduğu bulunmuştur. ışıksız ve sudan başka kompleks oluşturan ligandların bulunmadığı ortamda H_2O_2 ayrışması sonucu $\text{HO}_2^\bullet$ (hidroperoksil) ve $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşur. [Barbara A. 2002]



$\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2$ reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında [etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlamaz. Kullanılan H_2O_2 miktarına göre % 40- 60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir [Ghiselli G et al, 2004].

Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir [Ana M. 2004].

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton) ve $\text{Fe}^{+3} / \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton–benzeri) reaktanları ile organik kirleticilerin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede artırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir[Antonio E.,et al,2004]. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle 5.3 no'lu reaksiyonda görüldüğü üzere daha fazla $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'ye yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır [Lu Ming Cuhng et al, 2004].



Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler; atıksuyunun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{+2} , Fe^{+3} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır.

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

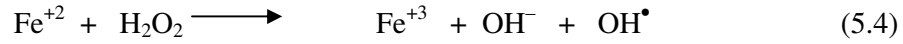
5.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Organik kirleticilerden atıksuyun iyileştirilmesi ozon veya hidrojen peroksit gibi oksitleyicileri kullanarak çözünmüş karbonlu türleri yakacak bazı oksidasyon proseslerini gerektirir. Önemlidir, fakat oksidasyon prosesi kirleticilerin tam yok edilmesine yol açar. Tek başına kullanıldığında, hiçbir oksidan etkili değildir [Kuhn Hj et al, 1989].

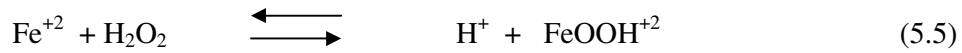
Bununla birlikte O_3/UV ışık enerjisini kullanmada daha etkili olmasına ve nicel olarak H_2O_2 'yi vermesine karşın sadece fotolizleşmiş ozonun %5 ce $OH^\bullet$ radikallerini verir. UV ışığı absorbe edecek uygun organik maddeleri içeren çözeltide H_2O_2 büyük konsantrasyonları kullanmaksızın oldukça verimsiz olur. O_3/HO_2^- için $OH^\bullet$ teşekkülü alkali ortamda asidik ortamdan daha etkilidir. Bu $OH^\bullet$ radikallerinin üretimi ve organiklerin oksidasyonu için $pH_s > 7$ gerektiren O_3/H_2O_2 /karanlık ile eşitliği bulur[Chang PBL and Young TM2000)]. $pH_s > 7$ 'de $OH^\bullet$ radikalleri üretimi için O_3/H_2O_2 /karanlık üzerinde O_3/UV kullanımında avantajlar yoktur. Alkali sulu çözeltilerde sık sık tekrarlanan dezavantajı pH'a bağlı olarak CO_3^{2-} ve/veya HCO_3^- 'ün aynı zamanda her yerde bulunmasıdır. Homojen fazda üretilen $OH^\bullet$ radikallerinin daha etkili sistemi kuantum veriminin ϕ_{254} , 0.50 olduğu H_2O_2/UV 'dir. H_2O_2/UV 'den $OH^\bullet$ radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH'a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır [Kall MMH,et al. 2001].

5.1.1.Fenton Prosesleri

Fenton reaktifinin fenol, herbisitler ve boyalar gibi atıksu içindeki toksik bileşikler yok edebileceği kanıtlandı. Fenton reaktifi ile $OH^\bullet$ radikallerinin üretimi Fe^{+2} tuzlarına H_2O_2 'nin eklenmesiyle meydana gelir [Deng N, et al., 2000].



Bu, ne özel reaktifler ne de özel mekanizma gerektiren $\text{OH}^\bullet$ radikalleri üretiminin çok basit bir yöntemidir. Demirin çok bol olduğu gerçeğinden atıksu arıtımı için bu reaktif cazip oksidasyon sistemidir ve toksik olmayan elementi ve hidrojen preroksiti elde etmek kolay ve çevre açısından güvenlidir. Sistem davranışının tek reaksiyon temeli üzerine bütünüyle açıklanamayacağı vurgulanmalıdır. Aslında daha yakın çalışmalarda dikkat çekildiği gibi pH'ın (2.7 – 2.8) doğru değerinin benimsenmesi oldukça çok oranda metod, Fe^{+3} 'den Fe^{+2} 'ye (Fenton – benzeri)



redüksiyonu ile sonuçlanabilir. Bu şartlarda demir gerçek katalizör gibi düşünülebilir [Bossman SH et al, 1998].

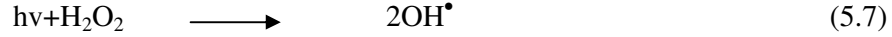
5.1.2.UV Işını ile Bağıntılı Sistemler

UV ışını bağ kırılması ve serbest radikal oluşumuyla ilgili organik molekülleri parçalaya bilmekte ancak reaksiyon çok yavaş gerçekleşmektedir. UV ışını oksidantların disosiasyonuna ve oldukça reaktif $\text{OH}^\bullet$ oluşmasına Sebep Olduğundan yüksek enerjili UV ışını 254 nm ile H_2O_2 , O_3 gibi oksidantların birlikte kullanılması mümkündür. UV ışını ve çeşitli oksidantların birlikte kullanılması refrakter organiklerin parçalanmasında kullanılmaktadır. Fenton tepkime ortamı UV ışınlarıyla ışınlandığın taktirde en etkili oksidasyon yöntemi olmaktadır [Irmak,S.,2000].

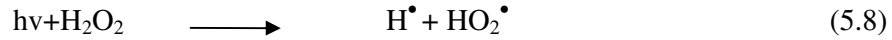
5.1.3. H_2O_2 Fotolizi

H_2O_2 'nin asidik ve nötral çözeltilerinin ışınlanmasıyla birincil foto ürün olarak Hidroksil radikalleri oluşur.

Bu proses 280nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H_2O_2 içeren kirlenici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu, H_2O_2 'nin homolitik ayrılmasına neden olur [Legrini et al, 1993].



İkincil foto ürün olarak $HO_2^\bullet$ oluşabilir.



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



kuantum verimi 1 olur .

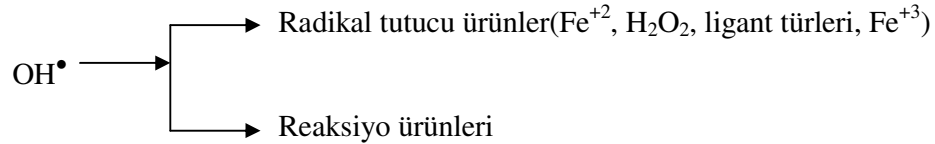
Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm'de $18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan H_2O_2 'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu H_2O_2 'nin fotoliz oranı pH'a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulundu. Bu, aslında 254nm'de $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [Tanaka K, et al, 2000].

5.1.4.Foto Fenton Prosesleri

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

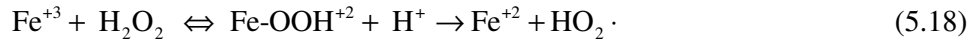
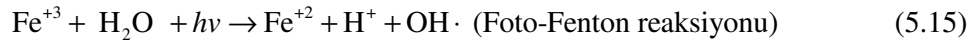
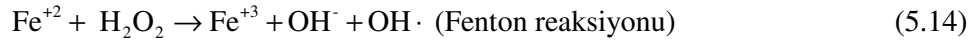


ve H_2O_2 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır. Araştırmacılar tarafından bu proseslere pek çok çalışma ayrılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarında yetersiz göstergeler bulunmaktadır. Fenton prosesleri uygulaması sıkı pH kontrolü gerektirir ve çamurlar ilgili boşaltma problemleri oluşturabilir [Houas A ., et al 2001].



$\text{Fe(III)}\text{L}_n = \text{Fe}^{+3}$ 'ün Fotoreaktif kompleksleri

Foto Fenton reaksiyon mekanizması demir ve hidrojen peroksitin $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşturmak üzere inorganik termal ve fotokimyasal reaksiyon adımlarını ve $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin bozunmasını kapsar. Olası reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.





5.1.4.1. Foto Fenton Proses Çalışmaları

Fenton prosesleriyle yapılan çalışmaların yoğunluğunu boya oluşturmaktadır. Boyayı asidik koşullar altında Fe^{+2} ve H_2O_2 ile karıştırdığımızda ortamda çok fazla $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşacaktır. Oluşan bu $\text{OH}^\bullet$ radikali ortamdaki organik maddelerle tepkimeye girerek ve bir bozunma gerçekleştirmektedir. Bu çalışma 20 ticari boya maddesi üzerinde yapılmıştır. Bu boya çeşitleri 6 tane olup sırasıyla; asidik, reaktif, direkt, katyonik, disperse, fıçı boyasıdır. Kimyasal yapılarında azo, triaril metan, heterosiklik, phthalocyaninedir. Boya proseslerinde fenton prosesleriyle %87, %100'e varan renk giderim verimi sağlanmaktadır [Bandara J, et al. 1996]

5.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

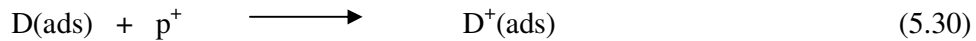
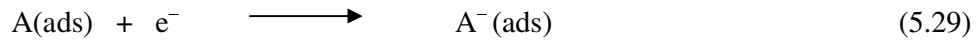
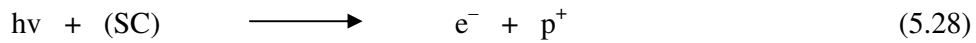
5.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri

Heterojen fotokatalizi hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen trasferi, $\text{O}_2^{18} - \text{O}_2^{16}$ ve döteryum – alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksikliğini giderme, gazlı kirlenici giderimi vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen katalizde ise bütün proses beş bağımsız aşamaya ayrılabilir [Wang Y, 2000]:

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

Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneğiyle olur [Kim SM and Vogelpohl A, 1998].

Chalcogenide tipli yarı iletken katalizör (SC) (oksitler –TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂,– veya sülfidler –CdS, ZnS,...–) enerjinin eşit veya band – delik enerjilerinden E_G ($h\nu \geq E_G$) daha büyük olan fotonlarla birlikte aydınlatıldığı zaman bu fotonların absorpsiyonu ve iletim bandında serbest fotoelektronlara ve değerlik bandında ısı deliklerine ayrıldığı elektron – delik çiftlerinin hacminde oluşumu vardır. Eş zamanlı olarak akışkan bir faz (gaz veya sıvı) varlığında spontene adsorpsiyon meydana gelir ve herbiri adsorbantın redoks potansiyele (veya enerji seviyesine) göre elektron transferi alıcı moleküllere doğru ilerler, oysa pozitif ısı delikler verici moleküllere iletilir (aslında delik transferi katıda vericiden bir elektronun ayrılmasına benzer) [Yamazaki S., et al, 2001)].

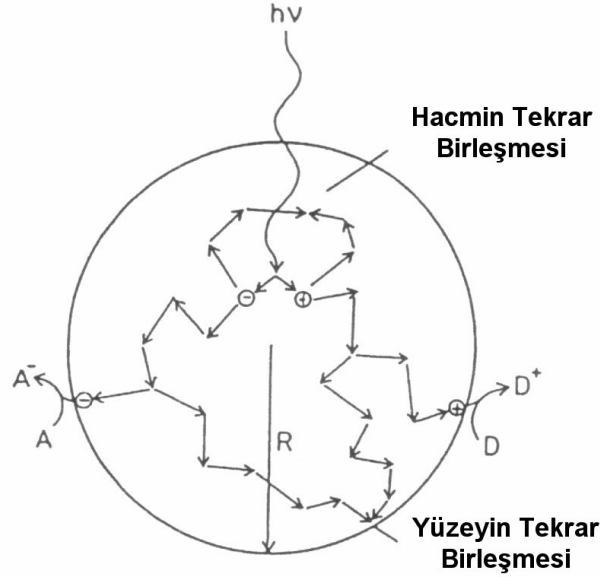


Sonradan oluşan herbir iyon ara ürünleri ve final ürünlerini oluşturmak için reaksiyona girer. Reaksiyonların bir sonucu olarak katalizörün fotonik uyarılması tüm katalitik sistemin aktivasyonunun başlangıç aşaması olarak görünür. O yüzden etkili foton bir reaktif gibi ve foton akışı özel akışkan faz, elektromagnetik faz gibi düşünülmesi zorunludur. Foton enerjisi reaktiflere değil katalizörün absorpsiyonuna

uyarlanır. Prosesin aktivasyonu katı ile uyarılmayı kontrol eder, fakat reaktiflerle bunu kontrol etmez.



Burada N nötr merkezi ve E ışığın ($h\nu' \leq h\nu$) biçimi veya sıcaklık altında bırakılan enerjidir [Shen YS and Kub Y 2002].



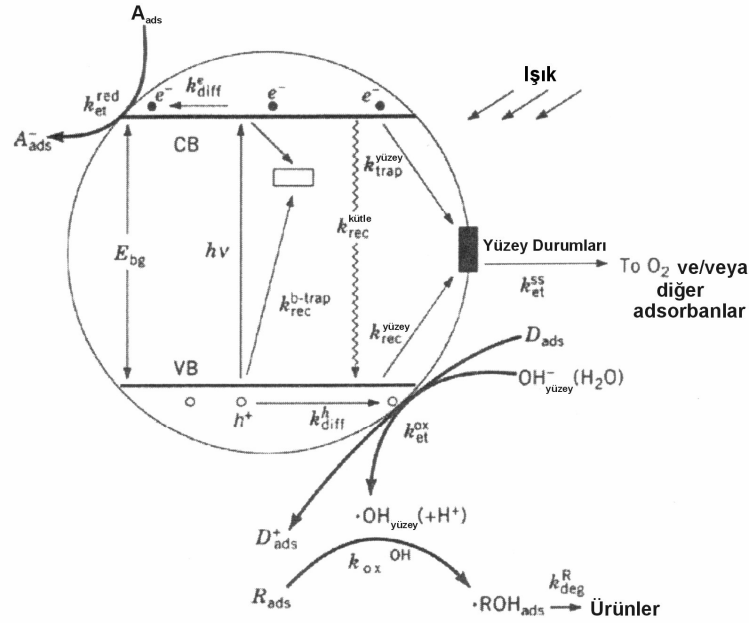
Şekil 5.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler

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

Bir takım elektronik ve fotokimyasal prosesler yarı iletkenin bant delik uyarılmasını takip ederek oluşur. Şekil 5.2. fotokimyasal ve fotofiziksel olayların sırasını ve çözeltiyle temasta SC partikülünün yüzeyinde oluşabilen olası redoks reaksiyonlarını göstermektedir. Yarı iletkenin band deliğine (E_{bg}) eşit veya daha büyük ışık enerjisinin absorpsiyonu değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB)

elektronların yer değiştirmesi ve değerlik bandında deliklerin oluşumu (h^+) ile sonuçlanır. Elektronların ve deliklerin son dengesiz dağılımının redüksiyonda veya adsorplanmış türlerin oksidasyon proseslerinde, yüzey gruplarında ve SC bileşenlerde artış verdiği yüzeyde hızlı difüzyon ile rekabet halinde bu şarj iletkenleri radyasyon veya radyasyonsuz tekrar birleşirler. Bu proseslerin verimi büyük ölçüde beş faktörle saptanır [Yamazaki S., et al. 2001]):

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



Şekil 5.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{ox} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler.

İndis et=elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin k_{OH}^{OH} . İndisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla

difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir. E_{bg} =band delik enerjisi; CB ve VB sırasıyla yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir[Bektas N and Kara S., 2004].

Işıl üretilmiş elektronlar ve delikler ile gerçekleştirilen fotoreaksiyonların tipinin termodinamik sınırlamalarını göstermek için organik grupların oksidasyonu için gösterilen redoks potansiyel alanlarıdır. Bu şekilde, A'nın redoks seviyesi yarı iletkenin CB seviyesi altında kalırsa verilen türlerin (A) redüksiyonu meydana gelir. Benzer şekilde, D'nin oksidasyonu gerçekleştirilirse onun redoks seviyesi yarı iletken değerlik bandı üzerinde durmalıdır. A'nın redoks seviyesi (veya D) yarı iletkenin değerlik ve iletim bandı arasında yerleştirildiğinde hem redüksiyon hem de oksidasyon prosesleri meydana gelebilir. Bu, tipik olarak fotokatalizleşmiş mineralizasyon sonunda nicel olarak CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenerek daha yüksek oksijen-karbon oranlarından oluşan bir seri ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Heterojen fotokataliz çalışmalarında çoğu kez kullanılan model bileşik fenol durumunda mineralizasyon genelde katekol ve hidrokinon içeren ayrı hidroksilleşmiş ara ürünlerin oluşumu yolu ile ilerler. Fosfor, sülfür ve nitrojen atomları içeren organik bileşikler nicel olarak sırasıyla PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- 'e, ek olarak CO_2 'e oksitlenir; halokarbonlar X^- iyonları verir. Bazı durumlarda N atomları redüksiyon şeklinde NH_3 'e dönüştürülür [Xiang-Rong Xu a, et al. 2004].

6. MATERYAL ve METOD

6.1. Deneysel Çalışma

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ticari boyalardan Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16) ‘un sentetik olarak sulu çözeltisinin Fe^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit (Fe^{+3} - Z) ve H_2O_2 varlığında fotokatalitik oksidasyon prosesiyle giderim verimi çalışılmıştır. Bu proseste boya çözeltisi UVA ile giderim verimi incelenmiştir. Öncelikle farklı dalga boyunda ışıma yapan lambalar ile ortam sıcaklığının giderim verimine etkisi belirlenmiştir. Fe^{+3} - Z katalizörü, H_2O_2 , UVA belirleyici parametrelerdir ve yan belirleyici etkenlerden bir tanesi de prosese gelen hava olduğu için bu parametrelerin her birinin yokluğunda ayrı verim çalışmaları yapılmıştır. Seçilen uygun dalga boyundaki lambalar ile diğer optimum şartların saptanması için katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH, ışık şiddeti ve Fe^{+3} - Z katalizörünün tekrar kullanılarak giderim verimine etkisi belirlenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca TOK analizi ile prosesin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

6.2. Deneylerde kullanılan materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde fotoreaktör, boya çözeltisi, Reactive Orange 16 fotokatalizör (zeolit) ve gerekli olan kimyasal maddeler ile gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

6.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneysel aşamalarda 500mL kapasiteli kesikli tip quartz reaktör sistemi kullanılmıştır. Kesikli quartz tip reaktör ve UV lamba sistemi şekil 8. de gösterilmektedir. Quartz reaktör 33cm boyunda ve 4.6cm çapındadır. Reaktördeki

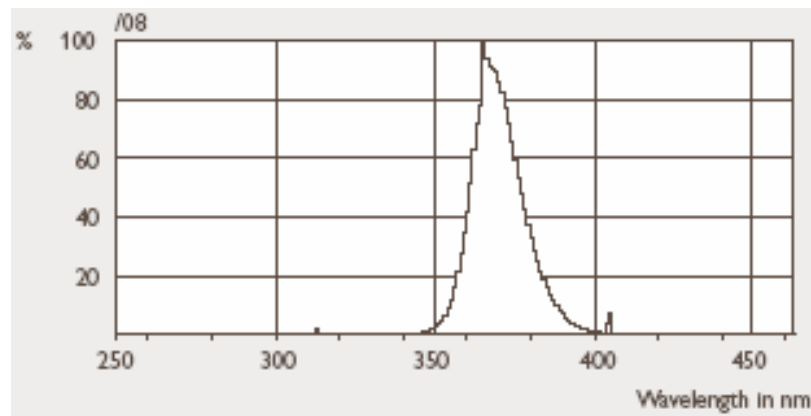
karışım manyetik karıştırıcı vasıtasıyla sağlanmıştır. Proseste kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 33.5cm ve çapı 14.3cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır. Fotokatalitik oksidasyonda kullanılan reaktörün şekil 8'de şematik gösterimi verilmiştir.

Işık kaynağı olarak sadece fotokatalitik oksidasyon prosesinde aynı dalga boyuna sahip tek yapay tip UV lamba seti kullanılmıştır. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki verilmektedir:

➤ UV-A 315 – 400 nm

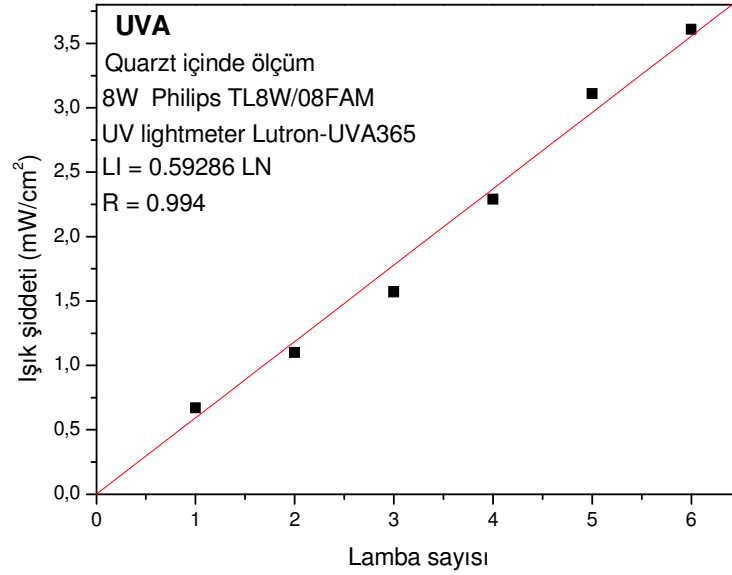
Tek lamba tipi olarak UVA kullanılmış 6 adet 8W 'lık bu lambaların uzunluğu 21.2 cm ve çapları 15 mm'dir. 365 nm dalga boyunda ışık yayan (UVA) model Philips TL 8W/ 08 FAM lambadır. Işık şiddeti 3.55 mW/cm^2 dir.

UV lambaların üreticisi (Philips) nin öngördüğü dalga boyu spectral dağılımı [Data Sheet For Philips]. UVA lamba için Şekil 6.1. de verilmiştir.

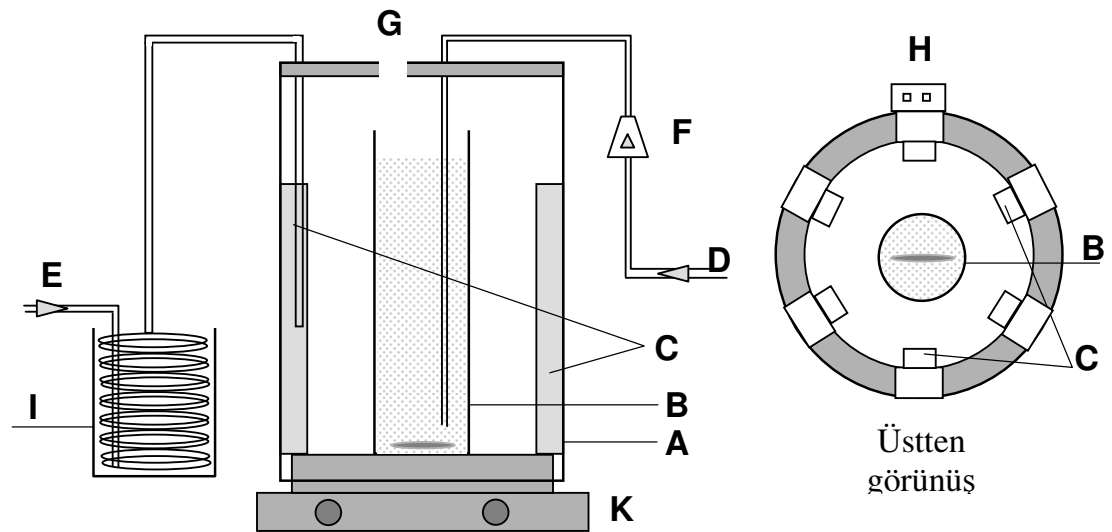


Şekil.6.1. UVA Dalga Boyu Dağılım Spektrumu

UVA lambasının ışık şiddeti UV light meter Lutron UVA-365 ve cihazı ile quartz reaktör içinde ölçülmüştür. Ölçüm için lambalar sırasıyla yakılmış ve her bir lamba sayısı için; sensör lambalara yöneltilerek ve alınan ölçümlerin ortalaması alınarak bir değer bulunmuş ve bu değerler lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği için kullanılmıştır. Şekil 6.2. de gösterilmektedir.



Şekil 6.2. UVA lambaların UV light meter ile ölçülen ışık şiddetlerine göre lamba sayısı-ışık şiddeti kalibrasyon grafiği



- A:** Lamba düzeneği
B: Quartz reaktör
C: UVA Lamba
D: Hava girişi
E: Soğutucuya hava girişi
F: Debimetre
G: Numune alma noktası
H: Açma-Kapama anahtarı
I: Soğutma kabı
K: Manyetik karıştırıcı

Şekil 6.3. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

6.2.2. Katalizör

Deneyisel çalışmalarda Balıkesir-Bigadiç bölgesinden alınmış doğal mineral olan zeolit havanda dövülerek ufalanmış ve elek analizine tabi tutularak istenilen tane boyutuna getirilmiştir. Başka bir işlem yapılmadan demir çözeltisi ile adsorpsiyon prosesine tabi tutularak, zeolite demir yüklenmiştir. Doğal zeolitin mineral yapısı başlıca clinoptilolite (80%) ten oluşmaktadır. Safsızlıklar quartz-silica (10%), feldspar (4%), quartz-opal (3%), ve kalıntı kil minerallerinden (3%) ibarettir [Kavitha and Palanivelu 2005], Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2 de zeolitin yapısal analizi için alınmış veriler bulunmaktadır [Kara, S., 2004].

Çizelge 6.1. Ham clinoptilolite için fiziksel parametreler

Parametreler	Ham Clinoptilolit
Yüzey Alanı (m ² /g)	15.36
Gözenek Çapı (µm)	0.0170
Mikro-gözenek Hacmi (mL/g)	0.2388

Çizelge 6.2. Ham clinoptilolite in kimyasal bileşimi

Oksitler(%)	Ham Zeolite
SiO ₂	80.20
Al ₂ O ₃	11.20
FeO	1.79
MgO	0.79
CaO	3.46
Na ₂ O	0.20
K ₂ O	2.36

6.2.2.1 Katalizörün hazırlanması

10g zeolit (tane boyutu 40–80 mesh) 100mL 0.02M'lık $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içine koyulmuştur ve bu hazırlanan numune 250mL'lik erlenle çalkalayıcı cihazında 60°C'de 6 şar saatten 4 kez çalkanarak toplam 24 saat çalkalanmıştır. Her 6 saat sonunda çözelti çökelmeye bırakılmış, çökelme işleminden sonra karışan zeolitli demir çözeltisi filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ayrılan demir yüklü zeolit saf su ile yıkanmış ve etüvde 105°C sıcaklığında kurutulmuş ve her 6 saatten sonra bu işlem 24 saat tamamlanana kadar devam etmiştir. Ve sonra da işleme hazır hale getirilmiştir.

İşlemler sonrasında demir iyonu konsantrasyonu ölçülmüş ve eşitlik 6.1. kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır, hesaplanan değerler Çizelge 6.3. de verilmiştir. 24 saat süre sonunda yükleme kapasitesinin 28mg Fe^{+3} /g zeolit olduğu görülmüştür.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (6.1)$$

C_o = Fe^{+3} 'ün başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t =Yükleme sonrasında çözeltide kalan Fe^{+3} konsantrasyonu (mg/L)

M =Kullanılan zeolit miktarı (mg)

V = Fe^{+3} çözelti hacmi (L)

q_t =Yükleme kapasitesi (mg/g)

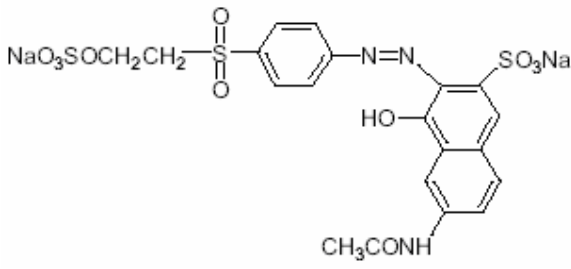
Çizelge 6.3. Zeolit üzerine zamanla yüklenen Fe^{+3} konsantrasyonu

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

6.2.3 Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16)

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde ticari olarak satılan Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reaktive Orange 16) maddesinden alınarak istenilen konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. Çizelge 6.4. de RO 16 kimyasal yapısı ve özellikleri verilmektedir.

Çizelge 6.4. Reactive Orange 16 Boyasının kimyasal yapısı ve özelliği [Bilgi ve Demir, 2005]

Boya Adı	Kimyasal Yapısı	Molekül Ağırlığı
Reactive Orange 16		617.54

6.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında optimum şartları belirlemek amacıyla H_2O_2 (%30) ve sistemin gerekli pH ayarı için 0.1M veya 0.01M H_2SO_4 ve 0.1M veya 0.01 M NaOH kimyasal maddeleri kullanılmıştır.

6.2.5. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar

Deneylerde farklı aşamalarda çeşitli amaçlar için kullanılan diğer ekipmanlar aşağıda sunulmaktadır.

- Fotometre Cihazı (SQ 118 Merck)
- TOK Ölçüm Cihazı (Hach-Lange IL 550)
- Atomik Absorbsion spektrofotometre 1100 (Perkin Emler)
- UV light meter Lutron UVA-365
- pH Metre (WTW P4 multi line)
- Hassas Terazı (Ohaus)
- Saf su cihazı (milipore)
- Santrifüj (Hettich EBA 20)
- Manyetik Karıştırıcı (IKA-RCT)

6.3. Deneysel Metod

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamaların amacı, fotokatalitik oksidasyon prosesiyle boyanın parçalaması ile renk ve TOK gideriminin yapılmasıdır. RO16 500mg/L konsantrasyonda 1L'lik stok boya çözeltisi hazırlanmış ve karanlıkta saklanmıştır. Çalışmanın çeşitli aşamalarında farklı konsantrasyonlarda kullanılacak boya çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde Şekil 6.3.' de gösterilen sistem kullanılarak belirlenen konsantrasyonda 500mL boya çözeltisi quartz reaktöre konulmuştur. Daha sonra optimum olarak belirlenen miktarda katalizör katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 10dk karıştırılmış ve hemen ardından 5mL'lik numune alınmasıyla belirlenen konsantrasyonda H₂O₂ çözeltisi konularak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. 90dk'lık deney süresince her 15dk'da alınan 5mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 3000rpm'de

10dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan sıvı faz 0.45µm lik filtrelerle filtrasyon'a tabi tutularak süzölmüş ve başka bir numune kabına aktarılmıştır, numuneler anlık analiz edilmişlerdir. Ayrıca fotokatalitik oksidasyon prosesinde yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anlık ölçölmüştür.

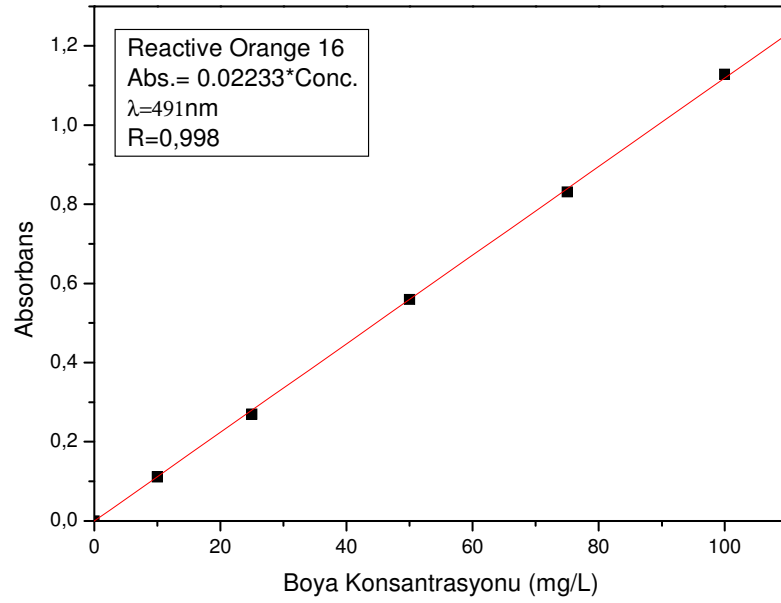
6.4. Analiz Metodu

Deneylerden alınan numunelerdeki boya konsantrasyonları fotometre kullanılarak belirlenmiştir. Fotometrede; boyar madde çözeltisinin konsantrasyonun dalga boyu 491nm'de, hacmi 10mL olan quartz hücrede okunmuştur.

Şekil 6.4. 'de boyar maddenin konsantrasyonlarını belirlemek için bilinen boya konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değeriğine göre kalibrasyon grafiğı çizildi. Çizelen kalibrasyon grafiğıinden yararlanılarak konsantrasyon değeriği hesaplandı. Bu konsantrasyon değeriğinden yararlanılıp boyanın giderim verimleri aşğıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

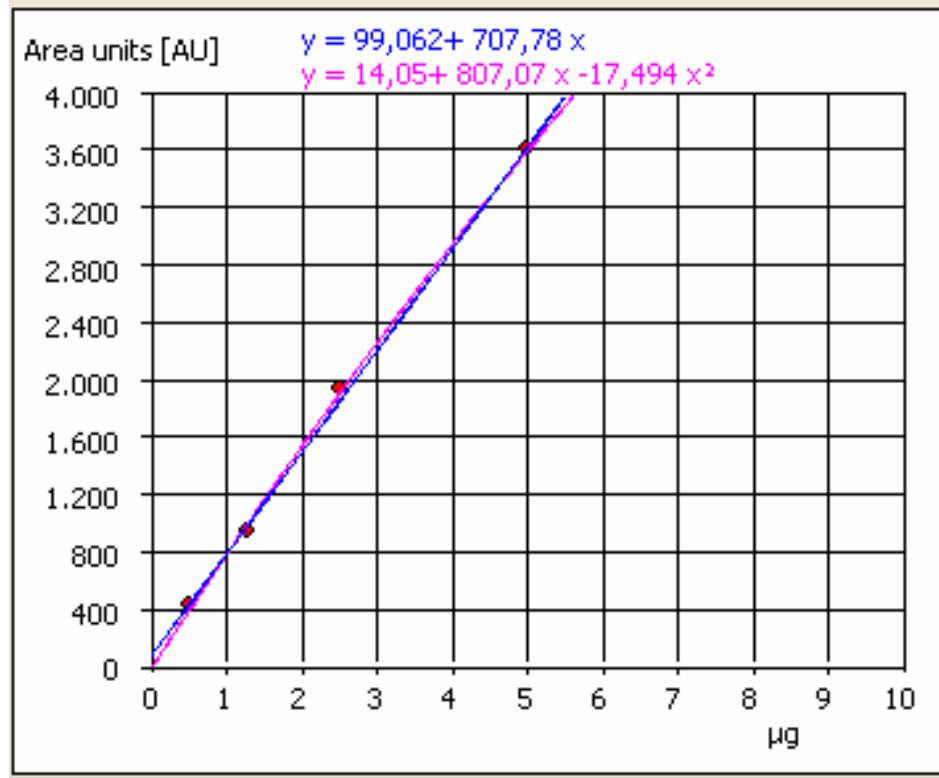
$$RGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (6.2)$$

Burada; RGV renk giderim verimi (%) ,Co ve Ct sırasıyla başlangıç ve t anındaki boya konsantrasyonlarıdır.



Şekil 6.4.. Boya'nın Fotometre Kalibrasyon Grafiği

Ayrıca boya giderimi yanında oluşan yan ürünlerle beraber bütün organik maddelerin giderimi TOK (Toplam Organik Karbon) analizi cihazda 80psi O₂ gaz basıncı 800°C sıcaklıkta karbon detektöründe otomatik numune şırıngalama sistemi ile 5µL 'er numune 3 tekrar yapılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarını konsantrasyon olarak vermek için Şekil 6.5. 'de gösterilen TOK kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



Şekil 6.5. TOK Kalibrasyon Grafiği

7. TARTIŞMA ve SONUÇ

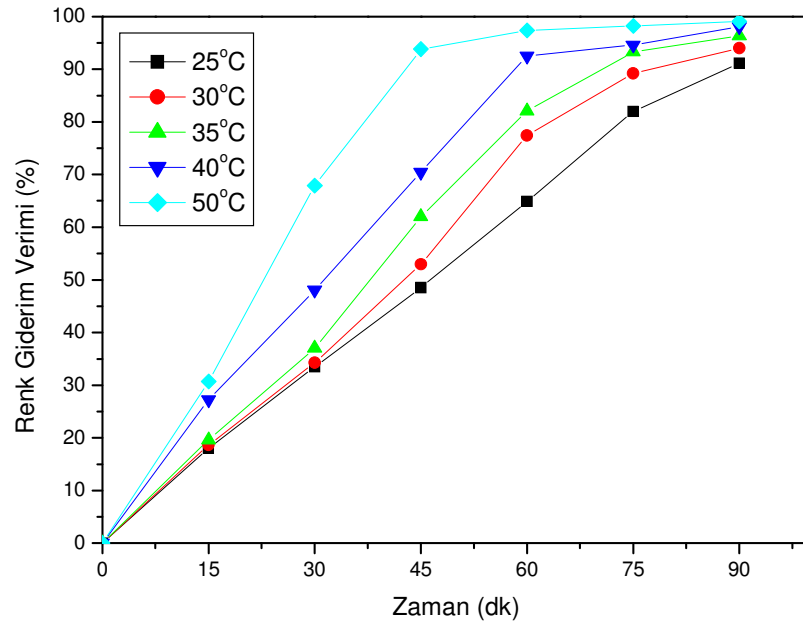
Bu çalışmada, Reactive Orange 16' un sentetik olarak sulu çözeltisinin Fe^{+3} -Z katalizi eşliğinde fotokatalitik oksidasyonla renk giderim verimi araştırılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde UVA lambaları ile katalizör konsantrasyonu, boya konsantrasyonu, pH, sıcaklık, H_2O_2 , ışık şiddeti, ve farklı parametrelerin değişime etkisi gibi koşulların renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu parametreler incelenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda prosesin renk giderim verimleri grafiksel olarak gösterilmiştir. Ayrıca TOK analizi ile boya çözeltisinin optimum konsantrasyonunda prosesin mineralizasyonu araştırılmıştır.

7.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler

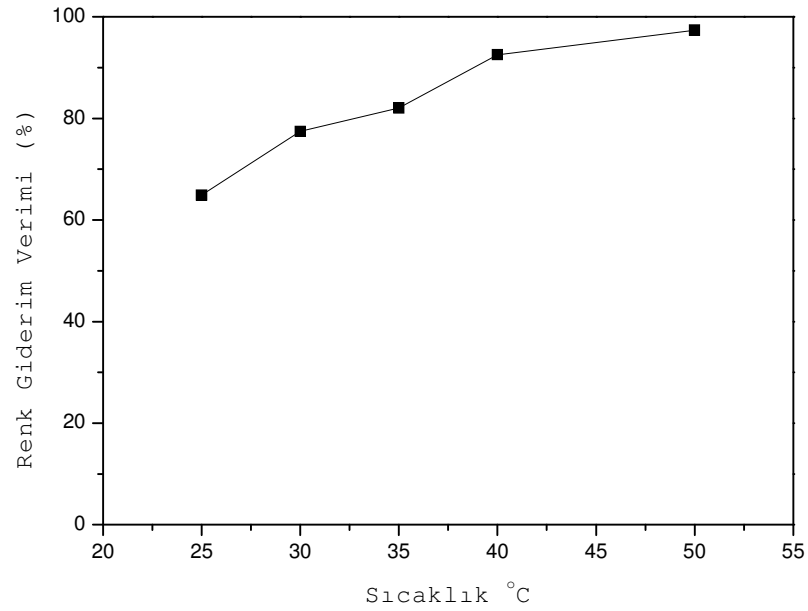
Bu çalışmanın ilk aşamasında lamba tipleri ve katalizör tipi ve başlangıç miktarı daha önceki çalışmalardan yararlanılarak incelenmiş ve UVA ile Fe^{+3} -Z başlangıç miktarı içinde 1g/L seçilmiştir. UVA dalga boyu güneş enerjisi spektrumunda yer almaktadır ve relatif spektral dağılımın %7 sini teşkil etmektedir, güneş ışınları spektrumunda yer alan UVC (%0.5) ise yeryüzüne ulaşmadığından ancak yapay olarak kullanılabilir [Environmental chemistry, A Global Perspective, G.W. Vanloon and S.L. Duffy, Oxford University 2000]. Yapay ışık yerine alternatif ışık kaynağı olarak güneş enerjisinin kullanılması açısından UVA dalga boyundaki lambaların değerlendirilmesi daha önem taşımaktadır. Bu sebepten UVA dalga boyundaki lambalar tercih edilmiştir.

7.1.1. Sıcaklık Değişiminin Etkisi

Heterojen fotokatalitik fenton proseslerinde sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla 5 farklı sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. 500mL, 50mg/L RO16 boya çözeltisi ve 1g/L Fe^{+3} -Z katalizör konsantrasyonunda, çözelti pH sında UVA lambalarıyla yapılan deneme sonuçları Şekil 7.1. ve 60.dk daki tüm deneme sıcaklıkların verim gösterimi Şekil 7.2 de verilmiştir.



Şekil 7.1. Farklı sıcaklıklarda boya giderim verimleri
(500mL, 50mg/L, RO16 1g/L Fe^{+3} -Z, pH 5.2, 15 mmol H_2O_2)



Şekil 7.2. Boyanın farklı sıcaklıklar altında 60. dk daki giderim verimleri

Şekil 7.1 ve Şekil 7.2 de görüldüğü üzere sıcaklık artıkça renk giderim verimi artmaktadır. Ancak enerji verimliliği açısından düşündüğümüzde 40°C optimum olarak alınmıştır. Lambalardan kaynaklanan ısı verimi ile sistem 40°C de ek bir ısı ilavesi gerek kalmadan koruna bilmiştir.

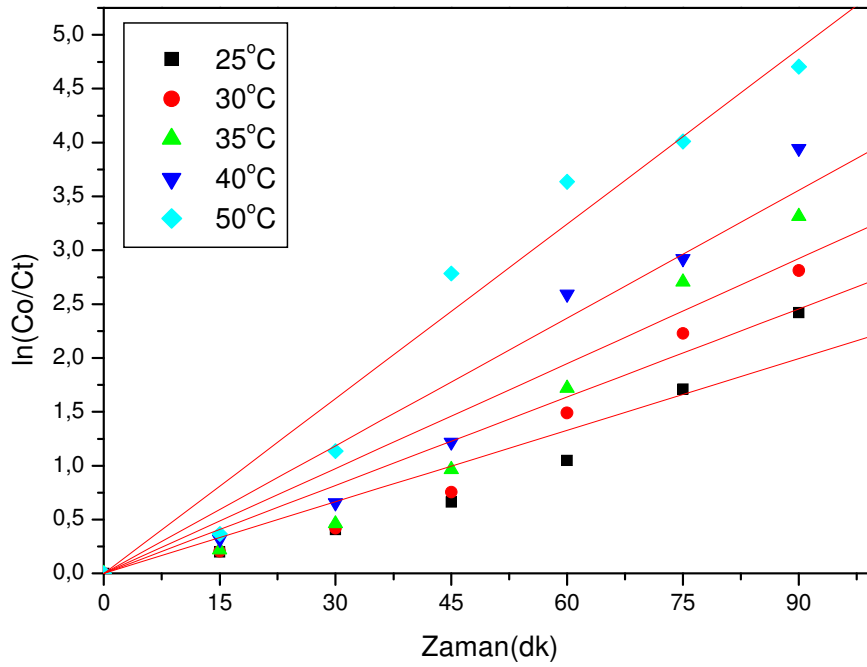
Şekil 7.3.' de değişik sıcaklıklarda birinci derece hız doğruları gösterilmiştir.

Eşitlik 7.1.de bu kinetik modeli ve eşitlik 7.2 de ise integrasyonu alınmış eşitliği gösterilmiştir.

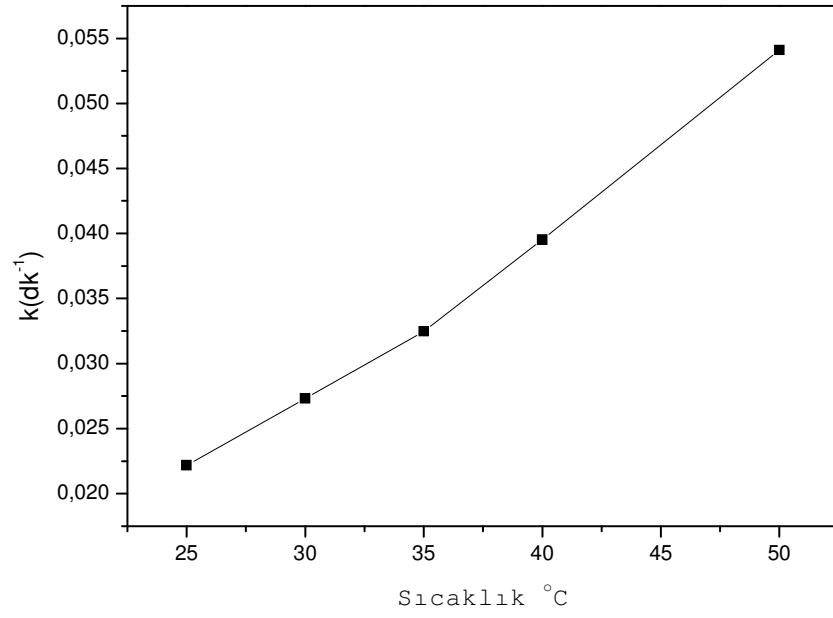
$$\frac{dC}{dt} = k.C \quad (7.1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k.t \quad (7.2)$$

Şekil 7.4. te başlangıç sıcaklığının hız sabitleri üzerine etkisi gösterilmektedir.

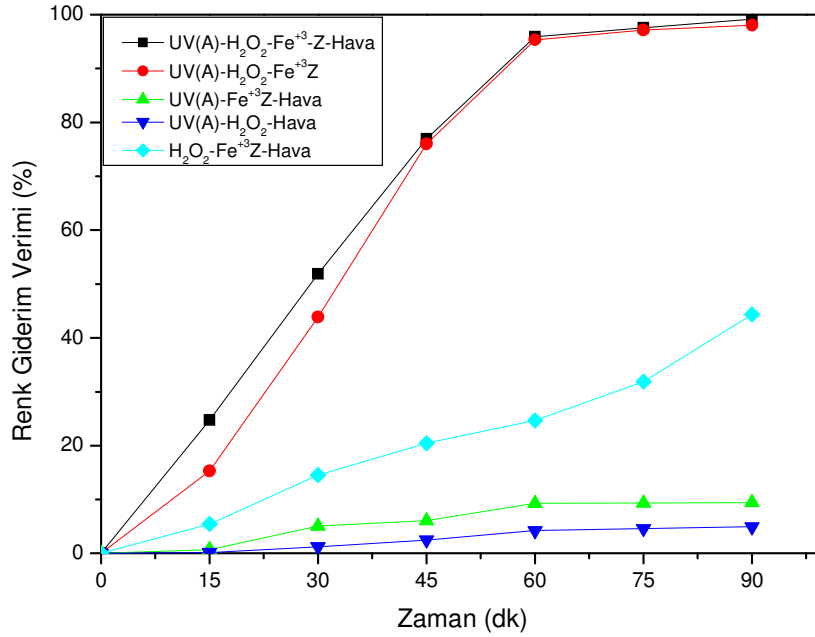


Şekil 7.3. Değişik sıcaklıklarda birinci derecede hız doğruları



Şekil 7.4. Başlangıç sıcaklıklarının birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği

7.1.2. Fe^{3+} Yüklü Zeolit ile Heterojen Fotokatalitik Fenton Reaksiyonunu Etkileyen Bileşenlerin Varlığının Oksidasyona Olan Etkileri

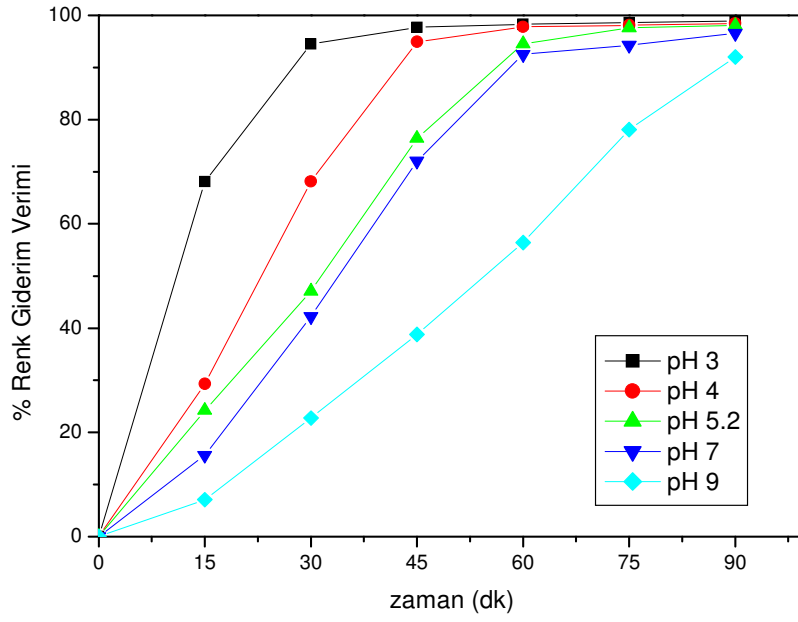


Şekil 7.5. Optimum oksidasyon şartlarının sağlanmasında etkili olan bileşenlerden her birinin eksikliğiyle olan renk giderim verimi değişimleri (500mL, 50mg/L RO16, 1g/L Fe^{3+} -Z, pH 5.2, 15 mmol H_2O_2 , 40°C)

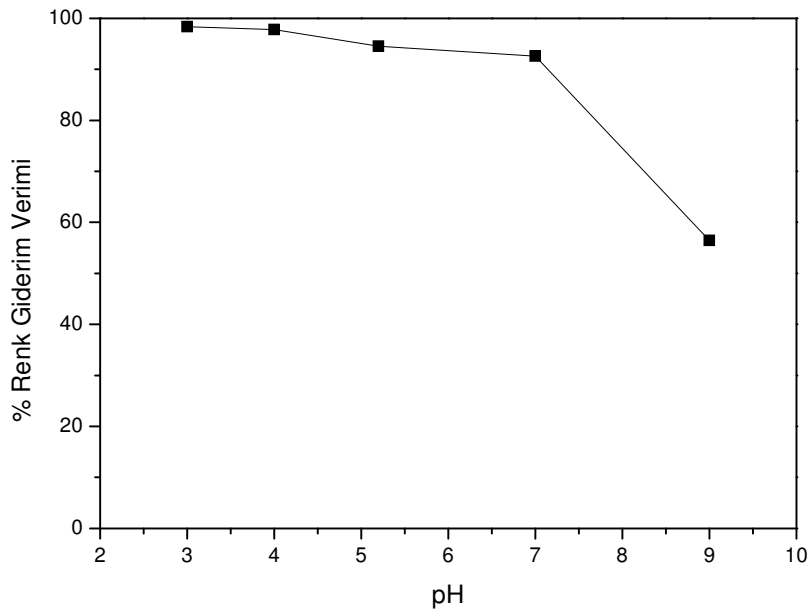
Grafikte de görüldüğü üzere reaktiflerden biri eksik olduğunda optimum şartlarda olan denemelerden daha düşük verim vermektedir. Optimum verim olarak UVA / Fe^{3+} -Z / H_2O_2 / hava ile gösterilen olan denemedir. Hava olmadığında optimum şarta yakın değer verirken, UV ışığı olmadığında klasik fenton reaksiyonu gerçekleşmiş olup daha düşük verim vermektedir. Katalizör ve hidrojen peroksit olmadığında verimler oldukça düşük kalmaktadır. Bundan dolayı katalizör ve peroksit oksidasyon reaksiyonlarının ortam şartlarını hazırlayan ve ilerlemesini sağlayan reaktifler olduğu ortaya çıkmaktadır [Kavitha, V.,and Palanivelu, K., 2004].

7.1.3. Fotokatalitik Oksidasyona pH 'ın Etkisi

Ortamin pH' ının fotokatalitik oksidasyona etkisini saptamak amacıyla optimum 1.0g/L Fe^{+3} -Z ve sabit 50 mg/L RO 16 boya konsantrasyonunda denemeler yapılmıştır. Aydınlatma yapılmadan ve katalizör eklenmeden önce istenilen pH 'a ayarlanarak denemelere başlanmıştır. Daha önce ki yapılan çalışmalar incelendiğinde; asidik ortamda Fenton oksidasyon reaksiyonunun daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur [Hsueh et al, 2005]. Bu durumlar göz önünde bulundurularak çalışmanın optimum pH değeri araştırılmıştır. Şekil 7.6.ve 7.7 den görüldüğü üzere çözeltinin başlangıç Ph sın 7 ve daha düşük ph larda giderim verimi daha etkili olmuştur. pH 3 de ise en yüksek değere ulaşmıştır. Fenton proseslerinin doğası gereği pH önemli bir rol oynamakta aynı zamanda zeolit üzerindeki demir katyonlarının daha düşük pH larda çözeltiye geçerek daha etkili olduğu görülmektedir [Neamlu, M.,et.al.2004]. Ancak daha uzun reaksiyon sürelerinde örneğin 60. dk sonunda 7 den düşük pH larda renk giderim verimleri arasındaki fark azalmakta şekil 7.7. dende görüldüğü üzere 7 den düşük pH larda hemen hemen aynı renk giderim verimlerine ulaşılmaktadır. Bundan dolayıda daha sonraki denemeler pH değişikliği yapılmadan çözeltinin kendi pH (5.2) sında sürdürülmüştür.



Şekil 7.6. Fotokatalitik oksidasyonda pH değişimi (500mL, 50mg/L RO16, 1g/L Fe^{+3} -Z, 15mmol H_2O_2 , 40°C)

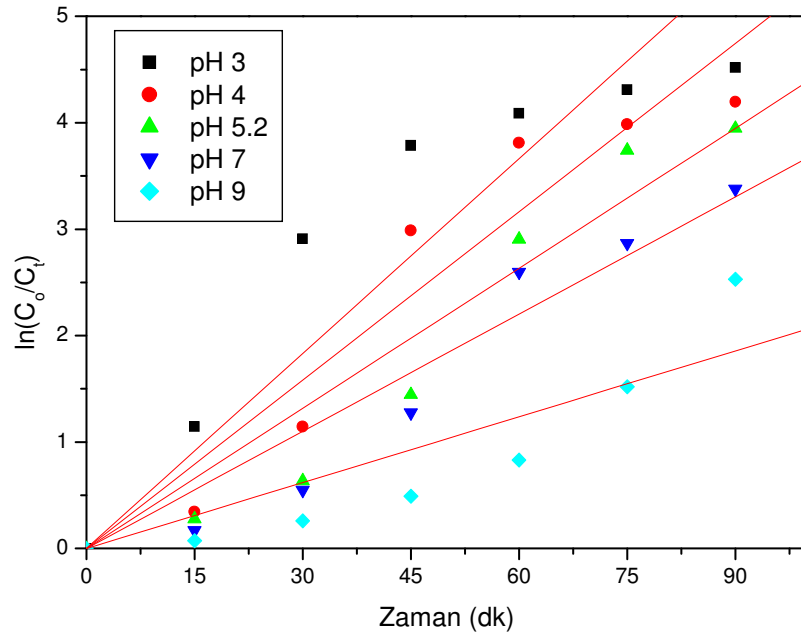


Şekil 7.7. Fotokatalitik oksidasyonda pH'ın 60. dk daki değişimleri

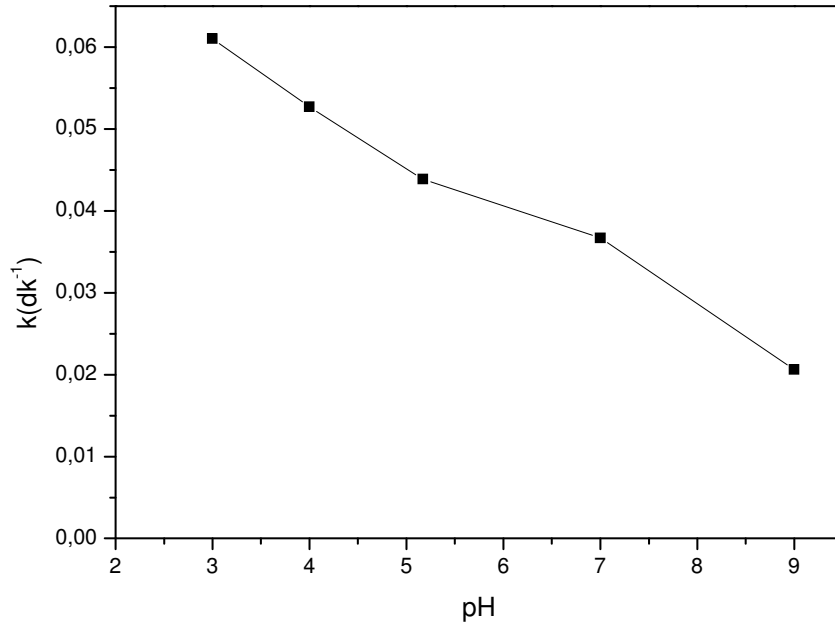
Şekil 7.6. ve Şekil 7.7. incelendiğinde ortam pH'nın asidik durumda iken daha fazla verim verdiği belirlenmiştir [Hsueh et al, 2005]. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ise fotokatalitik oksidasyonda rol alan en temel türlerden bir tanesidir. İOP, hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$) gibi oldukça yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ($E^\circ = +2.80\text{V}$) serbest radikallerin oluşumuna dayanan proseslerdir. $\text{OH}^\bullet$ radikali oldukça reaktiftir. Biyolojik bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, bu bileşikleri CO_2 ve H_2O 'ya mineralize etme özelliğine sahip, seçici olmayan bir radikaldır [Hrvoje et al, 2006]. ($\text{OH}^\bullet$) radikalının oluşumu ortamın pH'nın asidik olmasıyla yakından alakalıdır. Bu yüzden organik maddelerin asidik ortamlarda giderimi daha kolaydır.

Çalışmalar aynı zamanda kinetik olarak yalancı 1. derece kinetik modeline göre de değerlendirilmiştir.

Şekil 7.8. Değişik başlangıç pH'larının birinci derecede hız doğruları ve hız sabitleriyle olan (k) değişim grafiği ise Şekil 7.9 gösterilmektedir.



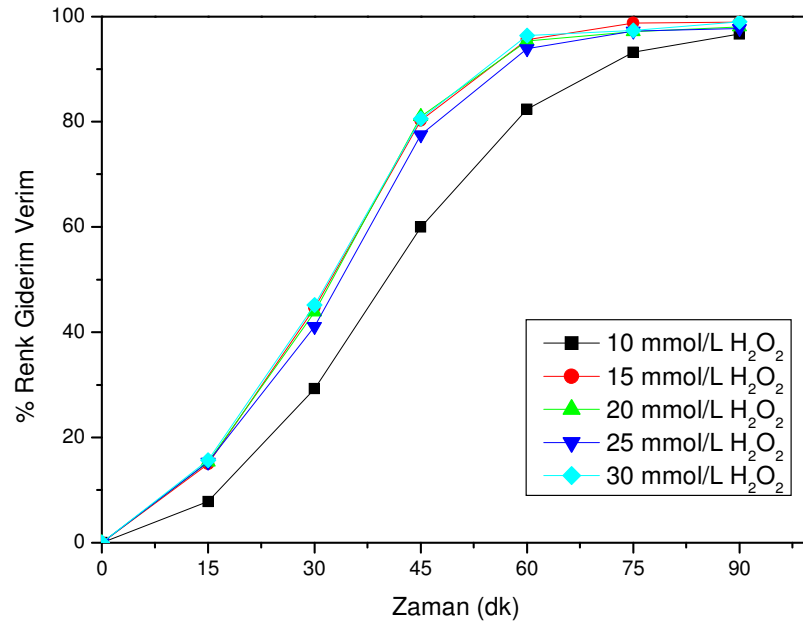
Şekil 7.8. Değişik pH larda birinci derecede hız doğruları



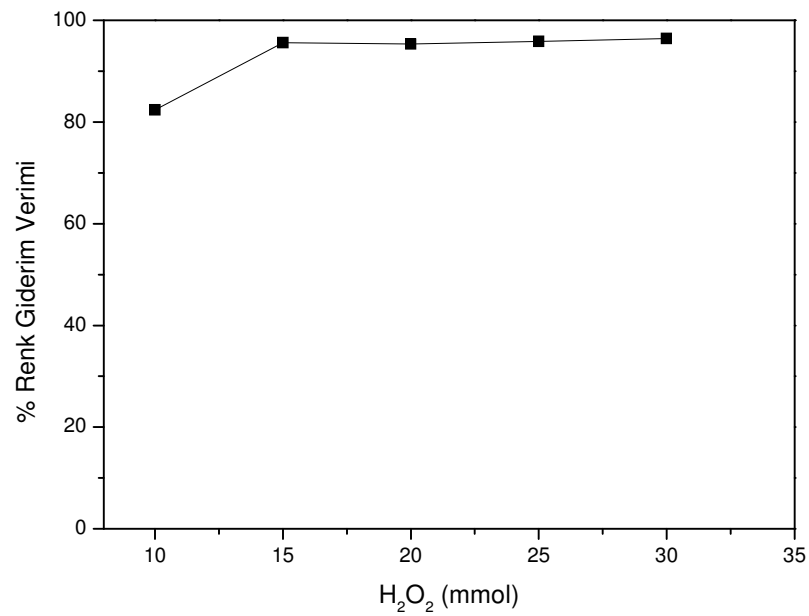
Şekil 7.9. Başlangıç pH'larının birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği

7.1.4. Fotokatalitik Oksidasyona H₂O₂' in Etkisi

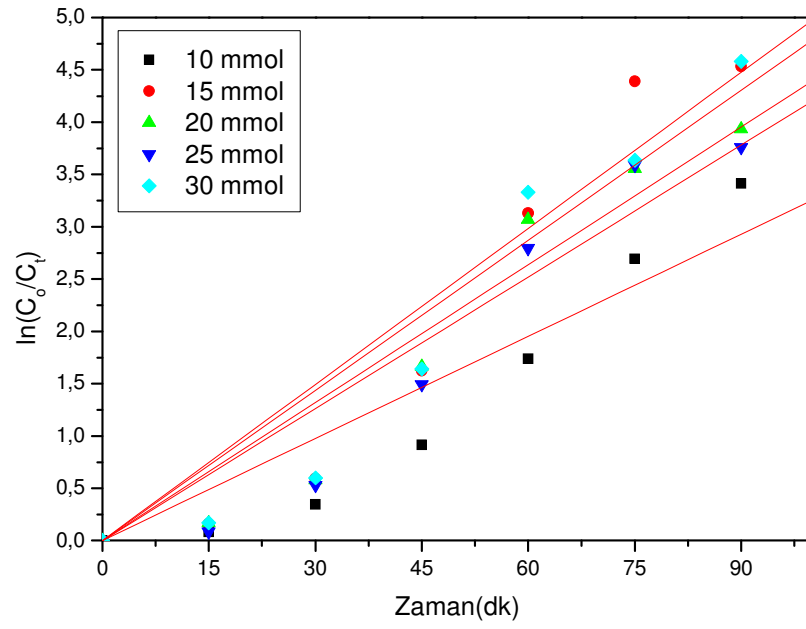
H₂O₂ Fenton oksidasyonu reaksiyonlarının gerçekleşmesinde ve dolayısıyla OH[•] radikallerinin oluşumunda önemli rol oynamakta ve OH[•] lerinin oluşumunu arttırmaktadır. Ancak belirli bir boyar madde konsantrasyonu için optimum bir H₂O₂ konsantrasyonu vardır, boyar madde konsantrasyonu artmadıkça H₂O₂ miktarının artmasının boyar madde giderim verimi üzerinde fazla etkisinin olmadığı ve gereksiz H₂O₂ tüketiminin olduğu gözlemlenmiştir. Belli bir H₂O₂ değerinden sonra giderim verimi sabit kalmaktadır. Çünkü ortamda oluşan OH[•] radikali boya ile yarış içinde olacaktır. Bu çalışmada 50 mg/L boyar madde konsantrasyonu için optimum H₂O₂ konsantrasyonu 15mmol olarak bulunmuştur (Şekil 7.10 ve 7.11).



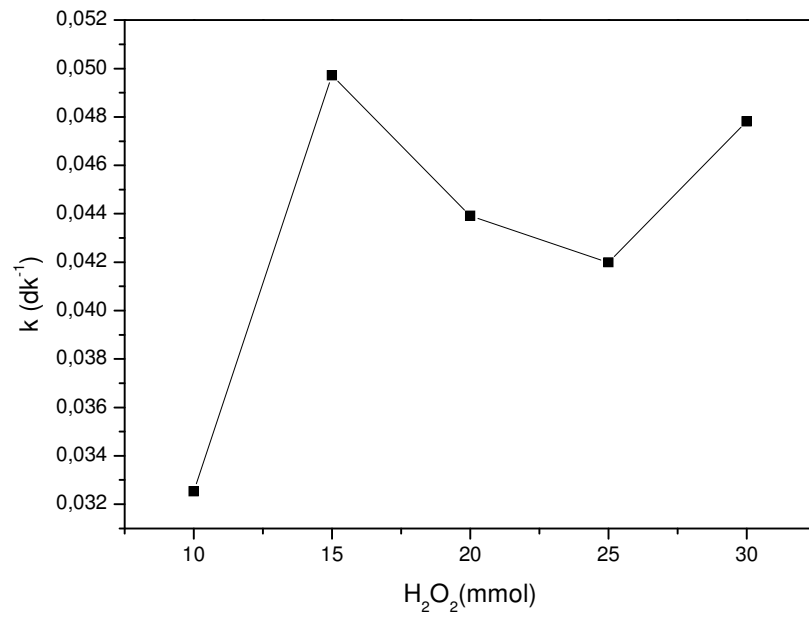
Şekil 7.10. H_2O_2 konsantrasyonunun değişimiyle oluşan renk giderim verimi (500mL, 50mg/L RO16, 1g/L Fe^{+3} -Z, pH 5.2, 40 °C)



Şekil 7.11. Değişik H_2O_2 konsantrasyonunun 60. dk daki renk giderim verimleri

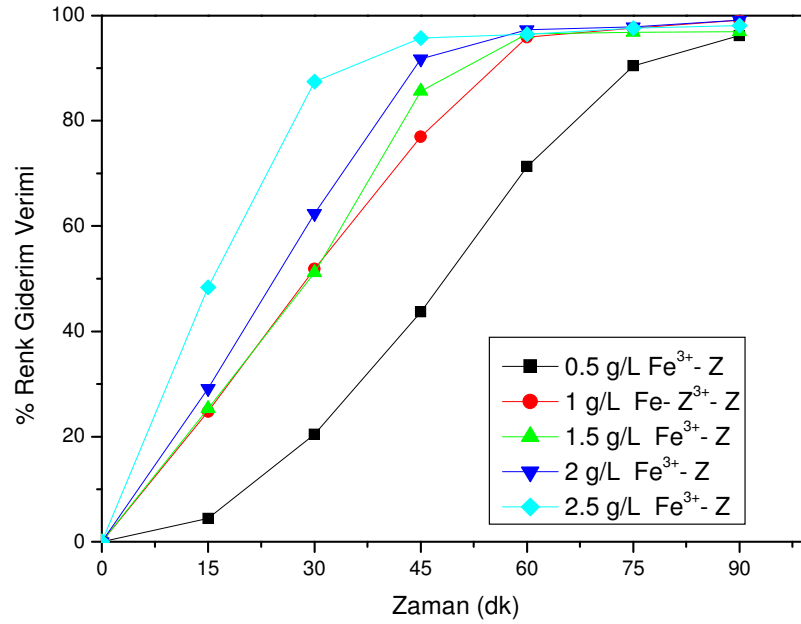


Şekil 7.12. Değişik H_2O_2 konsantrasyonunun birinci derecede hız doğruları



Şekil 7.13. Başlangıç H_2O_2 konsantrasyonunun birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği

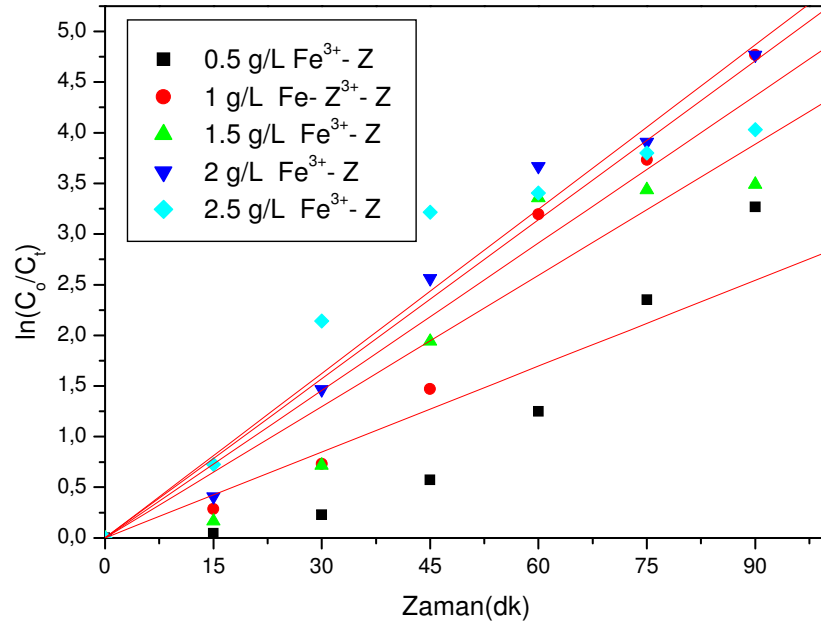
7.1.5. Fotokatalitik Oksidasyona Katalizör Konsantrasyonunun Etkisi



Şekil 7.14. Katalizör yükünün renk giderim verimine etkisi
(500mL, 50mg/L RO16, 15mmol H₂O₂, pH 5.2, 40°C)

Şekil 7.14.'den görüldüğü üzere kataliz miktarı arttıkça boya giderim verimi de artmaktadır. Artan Fe³⁺ -Z miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif madde sayısı artmakta ve bu nedenle kataliz yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve OH• radikalleri oluşmakta bunun sonucunda da sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının daha belirli miktardan sonraki artışı sisteme gelen UV ışığının çözeltiye ulaşmasını güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesine bu sebeplede sıvı/katı temas yüzeyinin küçülmesine ve oksidasyon hızının azalmasına neden olmaktadır.

Duruma göre ortamdaki katalizör miktarı değişimiyle hız denklemi aşağıdaki gibi değişmektedir. Şekil 7.15.' de başlangıç kataliz miktarı hız doğruları gösterilmektedir.



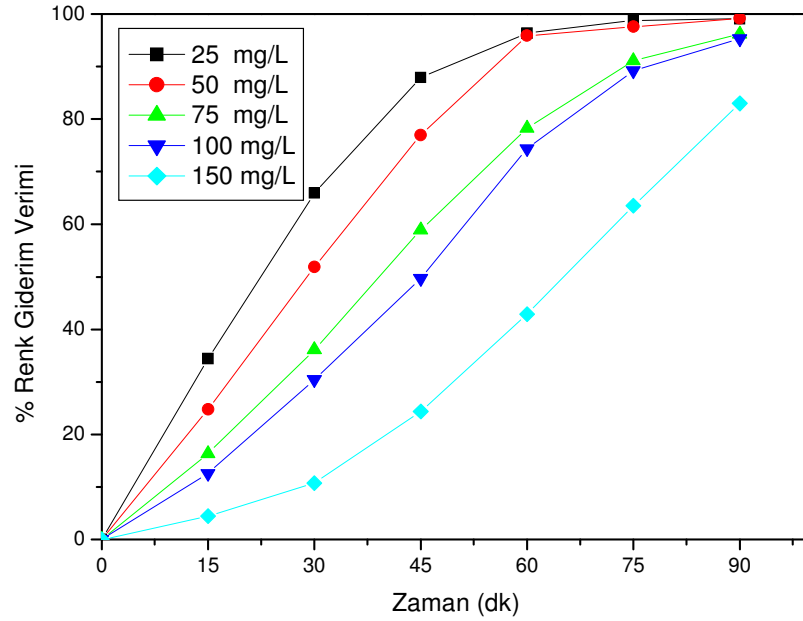
Şekil 7.15. Değişik oranlardaki kataliz miktarlarının birinci derecede hız doğruları

Bu reaksiyonu etkileyen koşullar, ekipman ve ekonomik imkanlar göz önüne alınarak optimum katalizör konsantrasyonu belirlenmiştir. Optimum katalizör konsantrasyonu yapılan denemelerle 1.0g/L olduğu bulunmuştur

7.1.6. Başlangıç Boya Konsantrasyonu

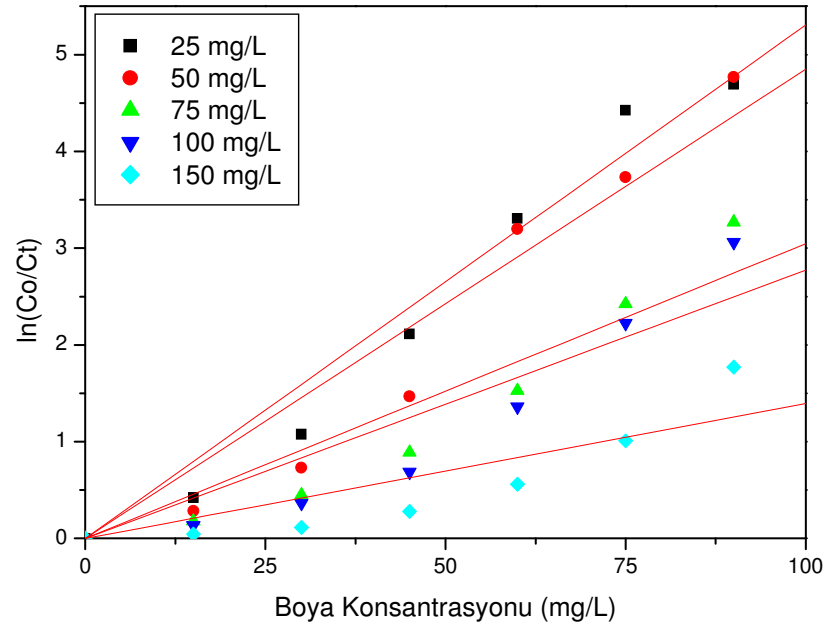
Bu çalışmada optimum olarak tayin edilmiş 1.0g/L Fe³⁺-Z katalizör konsantrasyonu, 15mmol H₂O₂ ve UVA lamba tipi ile 25–150mg/L aralığında değişik boya konsantrasyonlarında deneyler yapılarak başlangıç boya konsantrasyonunun fotokatalitik giderim verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 7.16. 'de görüldüğü üzere ters orantılı olarak boya konsantrasyonu arttıkça boya çözeltisinin giderim verimi azalmaktadır. Çözeltide artan boya konsantrasyonu aynı seviyedeki OH radikalleri ile rekabeti ve kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu durumla birlikte kataliz yüzeyinde oluşan indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının oluşumunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu

azaltmaktadır. Bu reaksiyonların oluşumundaki azalış giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır.

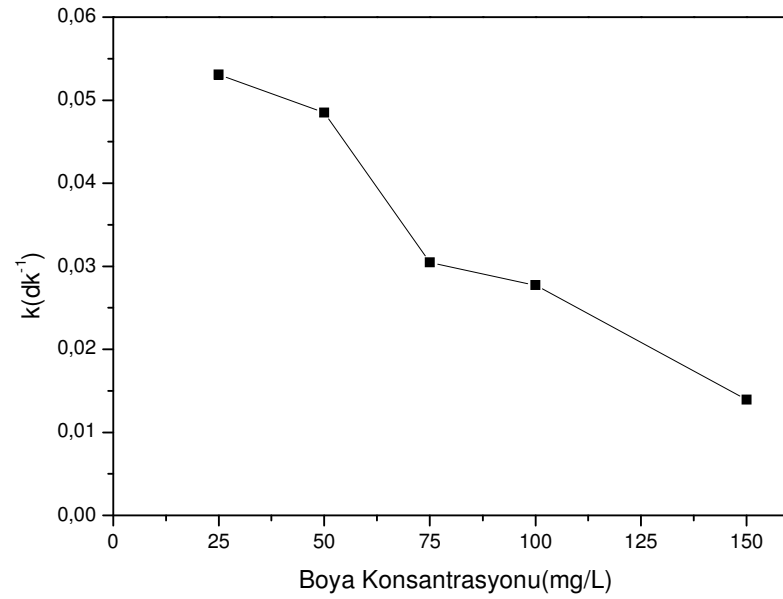


Şekil 7.16. Boya Konsantrasyonu değişiminin etkisi
(500mL, 1g/L Fe^{+3} -Z, 15mmol H_2O_2 , pH 5.2, 40°C)

Aynı zamanda Lambert–Beer kanunu temel alınarak başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla çözeltiye foton girişi azalmakta ve kataliz yüzeyinde daha az foton adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak daha düşük reaksiyon hızı olmaktadır. Şekil 7.17. 'de başlangıç boya konsantrasyonları birinci derece hız doğruları ve Şekil 7.18 de hız sabitleri gösterilmiştir.



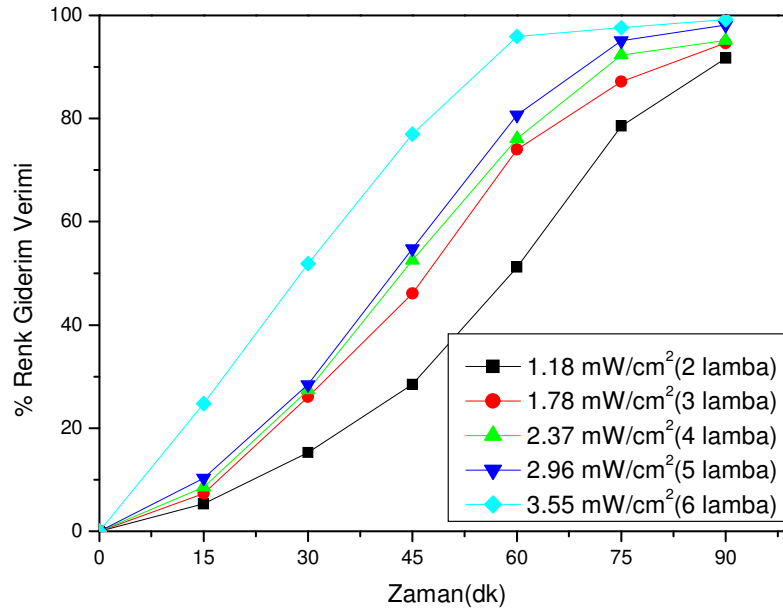
Şekil 7.17. Değişik oranlardaki boya konsantrasyonlarının birinci derecede hız doğruları



Şekil 7.18. Değişik oranlardaki boya konsantrasyonlarının birinci dereceden hız sabitleri

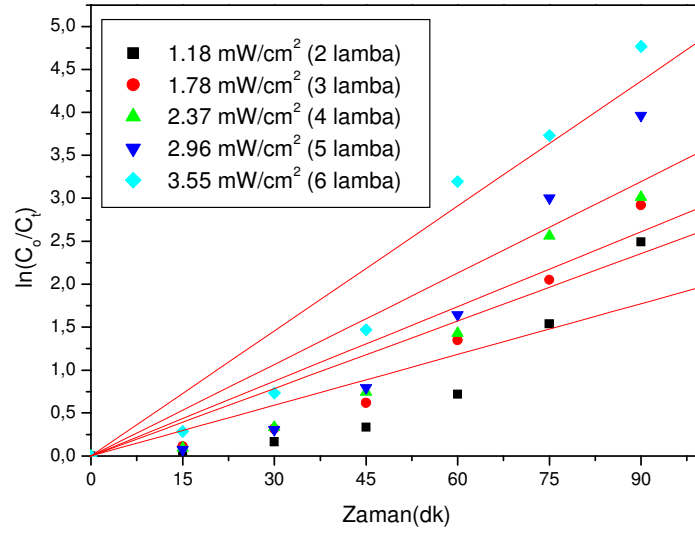
7.1.7. Işık Şiddeti

Boyanın fotokatalitik oksidasyonla bozunmaya uğratılmasında ışık şiddetinin önemli etkisi bulunmaktadır. Boya konsantrasyonu 50mg/L ve optimum 1.0g/L Fe^{+3} -Z/UVA'da lamba sayısı 1–6 arasında değişen ve sırasıyla 0.59 mW/cm², 1.18 mW/cm², 1.78mW/cm², 2.37mW/cm², 2.96mW/cm², 3.55mW/cm² ışık şiddetlerine sahip lambalar ile ışık şiddetinin oksidasyona etkisi araştırılmıştır. Lamba düzeninde her bir lambanın ayrı şekilde açma–kapama düğmelerinin olmasından dolayı istenen lamba sayısında lambalar açılmış, 2 ve 4'lü lamba düzeninde lambalar karşılıklı gelecek şekilde yerleştirilerek aydınlatma yapılmıştır. Şekil 7.19. 'den de görüldüğü gibi artan lamba sayısı ile birlikte giderim veriminin arttığı görülmektedir. Şekil 7.20. 'de başlangıç ışık şiddeti birinci dereceden hız doğruları ve Şekil 7.21. 'de hız sabiti olan grafikler gösterilmiştir.

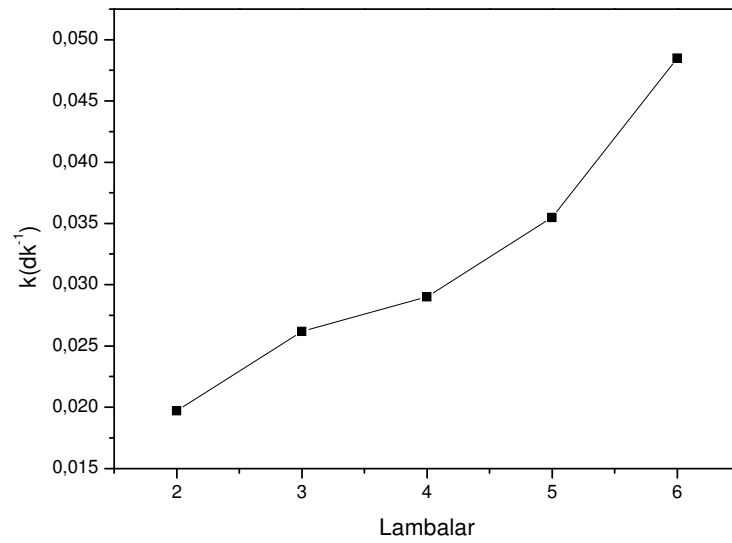


Şekil 7.19. Işık şiddetinin verime etkisi.

(500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe^{+3} -Z, 15mmol H₂O₂, pH 5.2, 40°C)



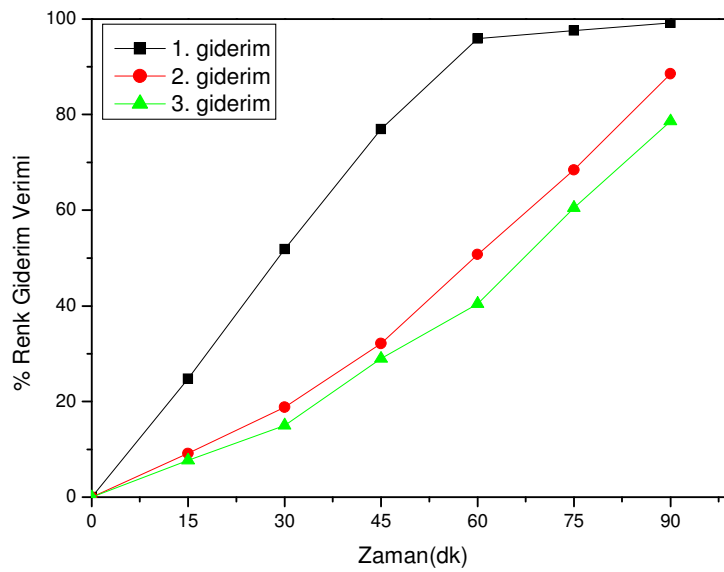
Şekil 7.20. Değişik oranlardaki lamba ışık şiddetlerinin birinci derecede hız doğruları



Şekil 7.21. Değişik lamba ışık şiddetlerinin birinci dereceden hız sabitleriyle olan grafiği

7.1.8. Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizi Yeniden Kullanım Verimi

1 g/L Fe^{+3} -Z katalizör, konsantrasyonu, 15mmol H_2O_2 , UVA, 40°C, 50 mg/L boya konsantrasyonunda ve pH 5.2, katalizin yeniden kullanım verimi aynı katalizin üç kez kullanımı ile renk giderim verimi incelenmiş sonuçlar Şekil 7.22. de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere ikinci denemede renk giderim verimi başlangıç sürelerinde kısmen azalmış üçüncü denemede ise hemen hemen aynı düzeyde kalmıştır.



Şekil 7.22. Yeniden Kullanım Verimi

(500mL, 50 mg/L RO16, 1g/L Fe^{+3} -Z, 15mmol H_2O_2 , pH 5.2, 40°C)

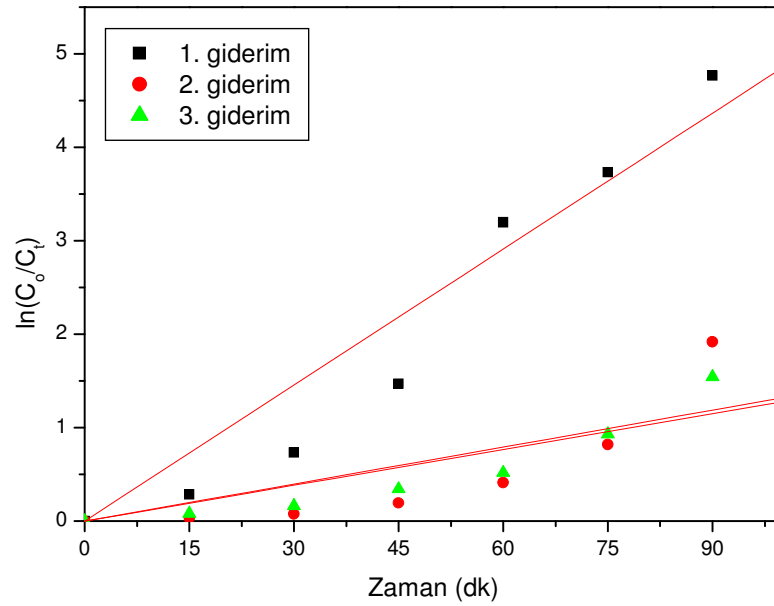
Bunun sonucu olarak zeolit üzerine yüklü demirin reaksiyon sırasında zamanla çözeltiye geçen konsantrasyonu incelenmiş ve çizelge 7.1.'de gösterilmiştir. Çizelge 6.3. de 1g zeolit üzerine yüklü demir miktarı 28mg olarak verilmiştir. Ancak 500 mL boya çözeltisinde 1g/L kataliz konsantrasyonuna karşılık gelen zeolit 0.5g dır ve bunun üzerinde yüklü demir miktarının 14 mg olduğu sabittir. Çizelge 7.1 de yer alan konsantrasyonlarda görüldüğü üzere çözeltiye geçen maksimum miktarın 0.71mg olduğu belirlenmiştir. Zeolit üzerinde 14 mg demir olduğu düşünüldüğünde

çözeltiye geçen miktarın çok düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Buda gerçekleşen reaksiyonun heterojen yapıda olduğunun göstergesidir.

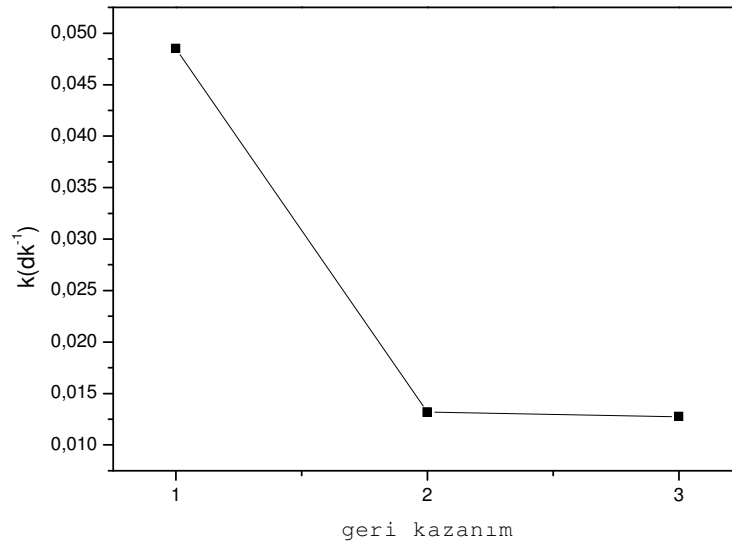
Çizelge 7.1. Boya çözeltisine geçen Fe^{+3} konsantrasyonu

Zaman (dk)	Boya çözeltisine geçen Fe^{+3} konsantrasyonu (mg/L)
0	0.14
30	0.55
60	0.71
90	0.42
120	0.23

Şekil 7.23. da giderim verimi birinci dereceden hız doğrusu ve Şekil 7.24. de hız sabit grafikleri gösterilmiştir.



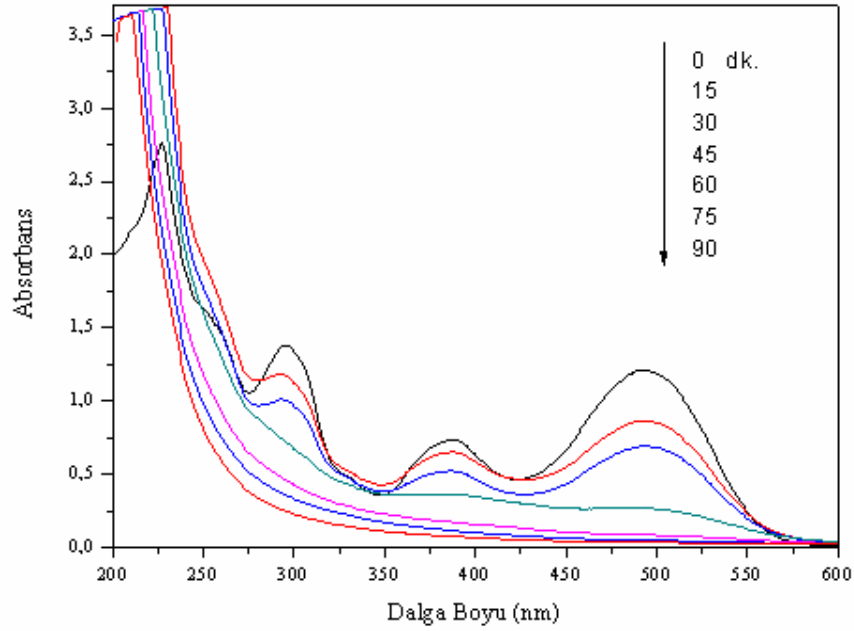
Şekil 7.23. Aynı katalizör ile yeniden kullanım veriminin birinci derecede hız doğruları



Şekil 7.24. Aynı katalizör ile yeniden kullanım veriminin birinci dereceden hız sabitlerileri

7.1.9 Fotokatalitik Oksidasyon Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi

Boya çözeltisinde renk giderimin veriminin yanı sıra oluşan yan ürünlerin gözlemlenmesi için benzer şartlarda (50mg/L RO16, 1g/L) bir deneme gerçekleştirilmiş ve alınan numuneler UV-vis Spektrofotometrede analiz edilerek absorbans spektro eğrileri çıkarılmıştır. Şekil 7.25. deki sonuçlardan görüldüğü üzere renk gideriminin izlendiği dalga boyu olan $\lambda_{max} = 491\text{nm}$ 'deki absorbans değerlerindeki düşüşden başka özellikle 300nm nin altındaki absorbans değerlerinde de azalma belirlenmiştir. Bu sonuçtan renk gideriminin de yanında oluşan mevcut ara ürünlerinin de konsantrasyon gideriminin gerçekleştirdiği ortaya çıkmaktadır. Bu doğrultuda fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda aynı zamanda ortaya çıkan ara ürünlerin de gideriminin sağlanacağı sonucuna varılabilir.



Şekil 7.25. RO16 Boyasının Fotokatalitik Oksidasyonunun Absorbans spektrumu

7.2. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon

Renk gideriminin yanı sıra ortamda bulunan tüm organik maddelerin reaksiyon sonucu parçalanıp mineralizasyonun gerçekleştiğinin izlenmesi için çözeltinin TOK (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metotlara göre ölçülmüş olup bulunan değerler aşağıdaki Çizelge 7.2 de sunulmaktadır.

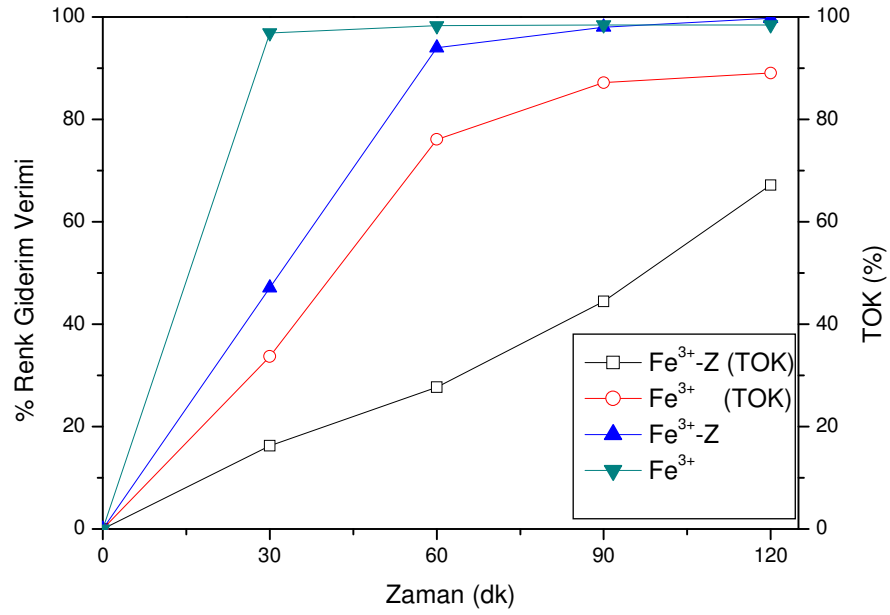
Sonuçlardan da görüldüğü üzere 90 dk sonunda renk giderim verimi % 99 değerine ulaşmasına rağmen mineralizasyon değeri 120 dk sonunda %67.2 de kalmaktadır. Bu sonuçta göstermektedir ki boyar madde molekülü parçalanıp renk gitmesine rağmen oluşan yan ürünlerle beraber tüm organik maddelerin giderimi daha uzun zaman almaktadır.

Çizelge 7.2. TOK analiz sonuçları

15mmol H ₂ O ₂ - 40°C - pH:5.2-UVA – 1g/L Fe ⁺³ -Z optimum		
t (dk)	TOK (mg/L)	TOK Verimi (%)
0	20.3	0
30	17.8	12
60	15.3	24.5
90	9.3	54.1
120	7.7	67.2

Demir yüklü zeolit ile yapılan heterojen Fotofenton oksidasyonu yanında 500mL boya çözeltisinde bulunan 1g/L kataliz konsantrasyonuna göre ayarlanmış 500 mg kataliz yüzeyinde bulunan 14 mg Fe⁺³ kadar demir içeren demir nitrat boya çözeltisine katılarak aynı zaman da homojen bir Fotofenton reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.26. da hem heterojen hemde homojen Fotofenton reaksiyonlarının renk ve TOK giderim verimleri aynı grafikte gösterilmiştir.

Grafikten de görüldüğü üzere homojen Fotofenton oksidasyonu ile kataliz kullanılarak yapılan heterojen Fotofenton oksidasyonuna nazaran daha hızlı reaksiyona girerek hem renk hemde TOK giderimi açısından daha iyi bir giderim verimi elde edilmiştir. Homojen Fotofenton oksidasyonunda Fe⁺³ doğrudan çözülerek boya molekülleri ile reaksiyon da daha hızlı bir şekilde sağlanmıştır. Bu nedenle daha hızlı bir verim elde edilmiştir. Fakat Fe⁺³ ün fenton oksidasyonunda Fe(OH)₃ olarak çökmesi ve reaksiyon ortamında kalması nedeni ile [Lin,S.H. and LO, C.,(1997)] başka bir giderim sorunu ortaya çıkmaktadır. Ancak demir yüklü zeolit ile yapılan heterojen Fotofenton reaksiyonunda demirin gerekli olan miktarı çözeltiye geçmekte geri kalanı ise kataliz yüzeyinde kalmaktadır, heterojen Fotofenton reaksiyonu sürecinde zeolit üzerindeki Fe⁺³ ün çözeltiye geçen miktarları çizelge 7.1. verilmiştir.



Şekil 7.26. Homojen ve heterojen Fotofenton reaksiyonları için renk ve TOK giderim grafiği. (500mL, 50mg/L RO16 1g/L Fe³⁺-Z ve Fe³⁺, 15mmol H₂O₂, pH 5.2, 40°C) (TOK için ○ Fe³⁺, □ Fe³⁺-Z, Renk giderimi için ▼ Fe³⁺ ▲ (Fe³⁺-Z))

8. SONUÇLAR

8.1. Sonuç

- Heterojen Fotofenton oksidasyon prosesinde UVA lamba tipi kullanılarak optimum verim bulunmaya çalışılmıştır. UVA dalga boyu güneş enerjisi spektrumunda yer almaktadır ve relatif spektral dağılımın %7 sini teşkil etmektedir, UVB dalga boyu spektrumunda da %1.5 ve UVC dalga boyu ise %0.5 oranındadır. Ancak UVC dalga boyundaki ışınlar stratosferdeki absorbanans etkisinden dolayı yeryüzüne ulaşmamaktadır ve bu nedenle yapay ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda yoğun olarak UVC dalga boyundaki yapay ışık kaynakları kullanılmıştır. Bu yüzden bu çalışmada güneş enerjisi spektrumunda yer alan UVA dalga boyu ışınlamayı yapan lambalar kullanılmış ve bu dalga boyununda heterojen Fotofenton reaksiyonunda etkin olduğu belirlenmiştir.
- 25–30–35–40 ve 50 °C deki sıcaklıklar sistemde renk giderimi açısından denenmiş ve sıcaklık arttıkça veriminde arttığı bulunmuştur. Ancak sisteme ek bir ısı verilmeden lambaların ısıya etkisiyle 40°C ulaşıldığından dolayı bu sıcaklık diğer parametrelerin denenmesinde uygun sıcaklık olarak seçilmiştir.
- Heterojen Fotofenton oksidasyonu ile bileşenlerin her birinin yokluğunda gerçekleştirilen reaksiyonlar göstermiştir ki H_2O_2 ve katalizörün olmadığı durumlarda giderim oldukça düşük kalmaktadır. Işık olmadığı durumda ise kısmen giderim gerçekleşmekte, bu da fenton reaksiyonundan kaynaklanmaktadır.
- Proseste farklı H_2O_2 yükleri denenmiş fakat stikiyometrik oran olarak en optimum değer 15mmol bulunmuştur.
- Çeşitli pH (3–9) larda renk giderim etkisi incelenmiş ve asidik pH' larda daha iyi verim elde edildiği görülmüştür. Asidik pH'da $OH^\bullet$ radikallerinin oluşum miktarı da artmaktadır bundan dolayı da $OH^\bullet$ radikali reaktif özelliğinden dolayı verimde artmaktadır.

- Deneyler sonucunda; katalizör miktarının artmasıyla renk giderim veriminin arttığı, fakat belli bir değerden sonra sabit kaldığı yapılan denemelerle bulunmuştur. Artan katalizör miktarı sisteme giren UV ışığının sisteme girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyinin küçüldüğü gözlenmiştir bu küçülmeden dolayı oksidasyon hızını azalttığı belirlenmiştir. Bu durum neticesinde optimum katalizör miktarı 1.0g/L olarak saptanmış ve diğer yapılan tüm denemelerde belirlediğimiz optimum katalizör miktarı saptanmıştır.
- Boya konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Artan boya konsantrasyonu katalizör yüzeyine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden katalizör yüzeyinde oluşan $\text{OH}^\bullet$ adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik boyar madde giderim verimini azaltmaktadır. Yapılan kinetik çalışmalarda 25–150 mg/L arasındaki konsantrasyonların 1.derece hız doğruları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Boya konsantrasyonu arttıkça yüzeye adsorplanan katalizör miktarı sabit kaldığından kinetik grafiğimizden de görülebileceği gibi giderim verimi sürekli bir şekilde düşmektedir.
- Lamba sayısına paralel olarak artan ışık şiddeti ile renk giderim veriminin doğru orantılı olarak arttığı ve giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve heterojen Fotofenton oksidasyonunda meydana gelen reaksiyonların ışıksız bir ortamda gerçekleşmediği belirlenmiştir.
- Heterojen fotofenton oksidasyonunda yeniden kullanım verimi belirlemek için aynı kataliz miktarı 3 kere üst üste yeni hazırlanmış boya çözeltisi ile denenmiş ve ilk denemede 90dk sonunda %99 renk giderim verimi elde edilmişken ikinci ve üçüncü denemelerde sırasıyla %88.5 ve %78.5 renk giderim verimi elde edilmiştir.
- Homojen ve heterojen Fotofenton reaksiyonları kıyaslanmıştır bunun için ortama zeolit yüzeyinde var olan demir miktarı kadar demir nitrat eklenmiş ve denemeler sonucunda homojen sistemde başlangıç aşamasında reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Bunun nedenide homojen sistemde demir miktarının ortamda zaten çözünmüş olarak var olduğu ancak heterojen sistemde ise

zeolit yüzeyinden çözeltiye geçerek gerçekleştiği olarak açıklanabilir. Fakat homojen sistemin dezavantajı ortamda çökerek kalan fazla demirin bertaraf edilebilme problemidir. Heterojen sistemde ise ancak reaksiyonda kullanılan miktar kadar demir, zeolit üzerinden çözeltiye geçmektedir. Bunun yanında her iki sistemde mineralizasyon verimleri ise 90 dk sonunda homojen sistem için %89 heterojen sistem için %67.2 bulunmuştur.

8.2.Öneriler

- Fotokatalitik heterojen Fotofenton oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak boyar maddelerin giderim verimlerinin araştırılması. Farklı UV dalga boylarına sahip lambalar kullanılarak boyar maddelerin giderim verimleri üzerine etkinliğinin incelenmesi.
- Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak heterojen Fotofenton oksidasyonun parametrelerinin ve uygulaması yapılan arıtım sisteminin boyar madde giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması ve boyar maddeler dışındaki kirleticilerin verimlerinin sistemde incelenmesi
- Farklı fotokatalizör karışımları (Fe^{+3} , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Ce^{+2}) yüklü zeolit, seponite, bentonite gibi mineraller ve tane boyutu kullanılarak fotokatalitik oksidasyon arıtım sisteminin boyar madde ve diğer kirleticilerin giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.
- Farklı boyar madde tipleri ile pek çok kirleticinin yer aldığı tekstil atıksularının fotokatalitik oksidasyon prosesiyle arıtımının mümkün olup olmayacağının incelenmesi.

KAYNAKLAR

Abo-Elela, S.I., El-Gohary, F.A., Ali, H.L. and Abdel Wahaab, RSh., Treatability Studies Of Textile Wastewater, Environ. Technol. Letts, 9: 101-8(1988)

Akyol, A., Yatmaz, H.C., Bayramoğlu, M., PhoTOKatalytic Decolorization of Remazol Red RR in Aqueous ZnO Suspensions, Applied Catalysis B: Environ., 54, 19-24, (2004)

Altan, A., Altan, Ö., Alçiçek, A., Nalbant, M. ve Akbaş, Y.,: Tavukçulukta Doğal Zeolit Kullanımı I., Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt. 35, No.1-2-3, , s. 9-16, İSN 1018-6651, İzmir(1998).

Ana M. Amat ^a, Antonio Arques^a, Miguel A. Miranda^a and Sergio Seguí^a Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant 7 June 2004

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., advanced Oxidation Processes (AOP) for Water purification and Recovery, Catalysis Today, 53, 51-59,(1999)

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water purification and Recovery, Catalysis Today, 53, 51-59(1999)

Anonim T.C.Başbakanlık Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Antalya Meteoroloji Bölge Müdürlüğü(2003)

Antonio Eduardo da Hora Machado ^a, Thiago Padovani Xavier^a, Danilo Rodrigues de Souza^a, Jacques Antonio de Miranda^a, Edward Thomas Fleury Mendonça Duarte^a, Reinaldo Ruggiero^a, Lamark de Oliveira^b and Christian Sattler Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water 18 May 2004

Ataman, G., Batı anadolu zeolitleri oluşumları. Yerbilimleri, 3, 85-94, 1997.

Ayaz, Z., 21. Yüzyılın Hammaddesi: Zeolit 1.Sayı (Ocak - Mart 2004)

Azbar N, Yonar T, Kestioglu K () Comparison of Various Advanced Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Colour Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. Chemosphere 55, 35–43, (2004)

Bandara J, Morisson C, Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P Degradation of concentrarewd solutions of organe II kinetics and quantu yield for sunlight induced reactions via fenton 57-66 (1996)

Barbara A. (Barbara Anne), Southworth, Hydroxyl radical production via the photo-Fenton reaction in natural waters (2002)

BARLAS, H., Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi, Türkiye’ de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, 14-15 Ekim GYTE., 576-585. (1999)

Başer, İ., ve İnancı, Y., Boyar Madde Kimyası, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Bölümü, İstanbul, (1990)

Baysal, O., Gündoğdu, N., Temel, A., & Öner, F., Bigadiç zeolit oluşumlarının ekonomik, jeolojik incelenmesi projesi. H.U. YUVAM, 85-2, Ankara, (1986)

Best-Pia, A., Mendoza-Roca, J. A., Roig-Alcover, L., Iborra-Clar, A., Iborra-Clar, M.I. and Alcaina-Miranda, M.I., Comparison Between Nanofiltration and Ozonation of Biologically Treated Textile Wastewater for Its Reuse in the Industry, Department of Chemical and Nuclear Engineering, Universidad Politecnica of Valencia, Valencia, Spain, (2002)

Bhatia, S., Zeolite Catalysis: Principles and Applications, CRC Press (1990)

Bilgi S, Demir C, Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography-mass spectrometry, Dyes and Pigments 66 (2005) 69-76, (2004)

Bosman SH, Dahlen EP, Oliveros E, Göb S, Siegwart S, Payawan LJr New evidence against Hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction 5542-5550 (1998)

Buckley, C.A., Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents, Water Science and Technology, V.25, n.10. (1992)

C.L. Hsueh a, Y.H. Huang a, C.C. Wang b, C.Y. Chen Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system 58 (2005) 1409–1414

Chang PBL, Young TM Kinetics of Methyl Tert-Butyl Ether Degradation and By-Product Formation during UV/ Hydrogen Peroxide Water treatment 2233-2240 (2000)

Chen GH, Lei LC, Hu XJ, Yue PL Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater. Sep. Purif. Technol. 31, 1, 71-76 (2003)

Chen R, Pignatello JJ Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. J. Environ. Sci. Technol. 31, 2399-2406 (1997)

Correia, V.M., Stephenson, T. and Judd, S.J. Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, Environmental Technology, 15, 917-929 (1994)

Deng N, Luo F, Wu F, Xiao M, Wu X, Discoloration of aqueous Reactive dye solution in the UV/Fe system 2408-2411 (2000)

Doğan, H., Doğal ve Sentetik Zeolitler ve Uygulama Alanları, Bor Teknolojileri ve Mineraller Grubu. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (2003)

DTP Sekiz Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (2001) Ankara

Esenli F., Piroklastik kayalarda zeolit içeriği ile amonyum değişim kapasitesi arasındaki ilişki: Türkiye’den örnekler Kibited 1(2) (2006) 9 – 19

Esenli, F. ve Özpeker, I.,. Gördes çevresindeki Neojen havzanın zeolitik diyajenezi ve hoylandit-klinoptilolitlerin minerolojisi. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 8, (1993) 1-18

Eyvaz, M., Demir ve Alüminyum Elektrotların Farklı Bağlantıları ile Tekstil Atıksularının Elektrokoagülasyonu, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2005)

Gezergen Asma, S., Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (1998)

GHISELLI Gislaine ; JARDIM Wilson F. ; LITTER Marta I. ; MANSILLA Héctor D. ; Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation, vol.167, (2004)

GRAU, P., , Textile industry wastewater treatment, Wat. Sci. Tech., 24, 97-103 (1992)

Houas A,Lachheb H,Ksibi M,Elalou E, Guillard C,Herrmann JM, PhoTOKatalytic Degradation Payhway of methylene blue in water 145-157 (2001)

Hrvoje Kusic, Natalija Koprivanac, Lidija SrsanAzo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study181 (2006) 195–202

Huang CP, Dong C, Tang Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management 13, 361-377 (1993)

Irmak, S., Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto Fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının incelenmesi 8 (2000) Adana

Kall MMH,Abdel Shaft AA,Abdel Mottaleb MSA PhoTOKatalytic Degradation of some toxic analytical reagent with TiO₂ 85- 86 (2001)

Kara, S., Bektaş, N.,sep Purif Technol. 39 (2004) 189

Kase, Fundamental and Limitation of Optical Radiation Measurements,in Göpel W,Hesse J,Zemel JN, Sensors,Vol.6,VCH,Weinheim (1992)

Kaya, A. & Durukan, S., Utilization of Bentonite Embedded Zeolite as Clay Liner. Applied Clay Science, 25, 83-91, (2004)

Kaya, A., Durukan, S., Ören A. H., Yükselen,Y., Bentonit-Zeolit Karışımlarının Mühendislik Özelliklerinin Belirlenmesi İMO Teknik Dergi, 3879-3892, Yazı 256 (2006)

Kim SM,Vogelpohl A,degradation of organics pollutant by the photo-fenton process

187-189 (1998)

Kocaer O., Alkan U., Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, (2002)

Kocakuşak, S., Ö.Tunç Savaşçı, T.Ayok,. Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Rapor No: KM 362, Proje No: 5015202, Nisan 2001, P.K.21, Gebze Kocaeli

Kuhn HJ, Braslavsky SE, Schmidt R Chemical Actinometry Pure Appl.Chem.(1989)

Kulla H.G.,: “Aerobic Bacterial Degradation of Azo Dyes”, FEMS symp., 12, 387-399 (1981)

Kuo WG. Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent. Water Res1992;26:881 6

KUO, W.G., , Decolorizing dye wastewater with Fenton’s reagent, Wat. Res., 26, 881-886(1992)

K. Scott, Electrochemical processes for clean technology, Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, (1995)

Legrini O, Oliveros E, Braun AM PhoTOKhemical processes for water treatment. Chem. Rev.93, 671 (1993)

Lin SH, Lai CL Kinetic Characteristics of Textile Wastewater Ozonation Infludized and Fixed Activated Carbon Beds. Water Research 34, 3, 763-772 (2000)

Lin, S.H. and Chen, M.L., Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse, Water Res., 31:868-76(1997)

Lin,S.H. and LO, C., Fenton process for Treatment of Desizing Wastewater, Wat. Res.,V.31, No. 8, 2050 – 2056(1997)

Lu MingChun, Chen JongNan, Liou MingJer Oxidation of TNT by photo-Fenton process. 1107–1114 (2004)

Malliou E., Malamis M., Sakellarides P.O., “Lead and cadmium removal by ionexchange”, Water Sci. Technol., 25, 133-138, (1992)

Metcalf and Eddy, Inc. Wastewater Engineering Treatment and Reuse (fourth edition-2003)

Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F. Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, Water Science and Technology, 34(11), 17-24 (1996)

Nihal Bektas*, Serdar Kara Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies 39 (2004) 189–200

Onur, M., DEMİR (Fe^{+3}) İyonu İle Modifiye Edilmiş Zeolit katalizi eşliğinde Pestisit Giderimi (2007) Gebze

Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1978)

PALA, A., 1998, Tekstil atıksularının istatistiksel karakterizasyonu ve kaynaktan renk giderim çalışmaları, İTÜ. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 3-5 Haziran 1998 İstanbul, 15-27

Pelegri, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N. (1999) Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes, Applied Catalysis B: Environmental, 22, 83-90

Perez M, Torrades F, Doménech X, Peral, J Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: an economic study J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 525 (2002)

Perkins, V. S. , Juthkins, J. F. And Perry, V. D. Remediation Of Dyebath water by Chlorination or Ozonation Textile Chemist and Colorist, 12 (8), 27/ 182-32/187

Reife, A and Fremann, H., S., Environmental Chemistry of Dyes and Pigments, Wiley 1991

Robinson T., McMullan G. Marchant R. And Nigan Remediation of Dyes in Textile influent : A Critical Review on Current Treatment Technology With A Proposed Alternative, Bioresource Technology, 77, 47-255 (2001)

Ruppert G., Bauer R., Heisler G.J.: "The Photo-Fenton Reaction an Effective Photocatalytic Wastewater Treatment Process", J. Photocatal. Photobiol. A: Chem., 73, 75-78. (1993)

Safarzadeh-Amiri A, Bolton JR, Cater SR (1997) Ferrioxalate mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. Water Research 31, 787-798

Serpone, N., Photocatalysis, Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons., Web Edition, (2005)

Shen YS, Kub Y, Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV-TiO₂ process in the presence of ozone 101-107 (2002)

Slokar R. M. And Marachal, A.M.L. Methods of Dichlorination of Textile Wastewaters Dyes and Pigments, 37 (4), 335-356 (1998)

Slokar YM, Majcen Le Marechal A. Methods for decolorization of textile wastewaters. Dyes Pigments 1998;37(4):335-56

Socha, K., Treatment of Textile Effluents, Textile Month, 12, 52-56 (1991)

Strickland and Perkins, Dechlorination of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, *Textile Chemest and Colorist*, 27 (5), 11–15 (1995)
 Şentürk, E., Dispers Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Giderimi Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2004)

T.C. SAĞLIK BAKANLIĞI Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü Deri ve Tekstil Ürünlerinde Azo Boyar Madde ve Aril Aminler Hakkında Genelge sayı:15488/ (1994)

Tanaka K, Padermpole K, Hisanaga T, PhoTOKatalytic degradation of commercial Azo dye 327-333 2000

Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G. ve Orhon, D. (1996) Color Removal From Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16

Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ., Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi Cilt: 3 Sayı: 2 Sh. 13–19 Mayıs 2001

Unroth A. Wagner and Sauerbrey, R. (1997) Lazer-Asistent FoTOKhemical Wastewater Treatment Waster Size and Thecnology, 35 (4), 181-188

V. Kavitha, K. Palanivelu* Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes 170 (2005) 83–95

Vandervivere PC, Bianchi R, Verstraete W Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72, 289-302 (1998)

Venkatadri R, Peters RW Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photoTOKatalysis. *Jornal of Hazardous Materials* 10, 107-149 (1993)

Vigo T.L.,: “Textile Processing and Properties; Preparation, Dyeing, Finishing and Performance”, Elsevier, The Netherlands (1997)

Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidou, M. Karlis, P.K. and Zorpas, A.A. Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater, *Waste Management*, 20, 569-574 (2000)

Wang Y, Solar photokatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension 990-994 (2000)

www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/zeolit.htm

www.nittofunka.co.jp/HP/quide/English/P-eZO.html

Xiang-Rong Xu a, Hua-Bin Li a, Wen-Hua Wang b, Ji-Dong Gu a,c,* Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process 57 (2004) 595–600

Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets 1022-1028 (2001)

Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets 1022-1028 (2001)

Yoo S, Libra J, Wiesman U Reduction of Azo Dyes by *Desulfovibrio Desulfuricans*. Water Science and Technology 14, 2, 15-22 (2000)

Yörükoğulları, E., Doğal Zeolitlerin Karayollarında buz/kar Çözücü Olarak Kullanımı madencilik bülteni inceleme aralık 2005 sayfa 40

Zamzow M. J., Eichbaum B.R., "Removal of heavy-metals and other cations from waste water using zeolites", Sep. Sci. Technol., 25, 1555-1569, (1990)

ÖZGEÇMİŞ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2003 yılında mezun olarak Çevre Mühendisi ünvanını aldı. 2004 yılı bahar döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen bu görevini sürdürmektedir.