

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

KOLON TİP FOTOREAKTÖRDE TEKSTİL
ATIKSUYUNUN DEMİR İYONU YÜKLÜ
MİNERALLERLE HETEROJEN
FOTOKATALİTİK OKSİDASYONU

SERPİL KARAKOÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

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

KOLON TİP FOTOREAKTÖRDE TEKSTİL
ATIKSUYUNUN DEMİR İYONU YÜKLÜ
MİNERALLERLE HETEROJEN
FOTOKATALİTİK OKSİDASYONU

Serpil KARAKOÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

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



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/06/2010 tarih ve 2010/25 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/06/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Serpil KARAKOÇ'un tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Yrd.Doç.Salim ÖNCEL

ÜYE

: Doç.Dr. Ayhan ÇELİK

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/.../2010 tarih ve 2010/.... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: KOLON TİP FOTOREAKTÖRDE TEKSTİL ATIKSUYUNUN DEMİR İYONU YÜKLÜ MİNERALLERLE HETEROJEN FOTOKATALİTİK OKSİDASYONU

YAZAR ADI: SERPİL KARAKOÇ

Bu çalışmada, Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları ve bu iyonlar ile modifiye edilmiş zeolit ve beydellit minerallerini kullanarak tekstil endüstrisi banyo boyama atıksuyunda, heterojen foto-fenton oksidasyonu ile renk giderim performansı incelenmiştir. 500mL tekstil atıksuyu kapasiteli pyrex kolon ve quartz tüp malzemedan yapılmış iki ayrı reaktör sistemi kullanılarak iki farklı UV (UV-C ve UV-A) dalga boyunda 1g/L katalizör yükü, 15 mmol hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu, 35°C sıcaklık ve 3.2 başlangıç pH değerleri sabit tutularak homojen ve heterojen prosesler kıyaslama yapılarak çalışılmış ve prosesin renk giderimi ile mineralizasyonu izlenmiştir. Minerallerin yükleme kapasitelerine eş değer miktarda Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları kullanılarak homojen foto oksidasyon prosesi ile Fe^{+2} ve Fe^{+3} yüklü zeolit ve beydellit mineral katalizörleriyle heterojen foto oksidasyon prosesi mukayese edilmiştir. Ayrıca farklı pH şartları denenerek en yüksek giderme verimi sağlayan optimum pH tespit edilmiştir.

Çalışmalar sonucunda en yüksek giderim verimi sırasıyla UV-C ışığı altında Fe^{+2} -B ve Fe^{+3} -Z katalizörleri varlığında elde edilmiştir. Heterojen foto oksidasyon renk giderim verimlerinin homojen prosese kıyasla başlangıçta daha düşük kaldığı fakat zamanla aynı verimi yakaladığı görülmüştür.

Yapılan toplam organik karbon (TOK) ölçüm sonuçlarına göre, Fe yüklü mineraller ile heterojen ve homojen foto Fenton proseslerinde UV-C dalga boyunda UV-A' ya göre daha yüksek TOK giderme verimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokataliz; Heterojen foto Fenton oksidasyonu; Tekstil atıksuyu; Fe^{+3} , Fe^{+2} , Zeolit, Beydellit, UV-C, UV-A.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF TEXTILE INDUSTRY WASTEWATER BY USING IRON MODIFIED MINERALS IN A COLUMN TYPE PHOTOREACTOR

AUTHOR: SERPİL KARAKOÇ

In this study, photocatalytic oxidation of textile industry wastewater were investigated in the presence of zeolite and beidellite mineral catalysts modified with the ions of Fe^{+3} and Fe^{+2} respectively. Using two type of reactor systems which are made of pyrex and quartz materials, the yield of color removal and the mineralization efficiency was observed by comparing the heterogeneous and homogeneous processes under different UV (UVA, UVC) light wavelengths. In all experiments; 500mL textile wastewater, 1g/L catalyst loading, 15mmol hydrogen peroxide (H_2O_2) concentration, 3.2 pH and 35°C temperature were selected as optimum conditions. Under the same conditions, with the equivalent amount of Fe^{+2} ve Fe^{+3} ions modified on the minerals were added to the solution as homogenous process and two processes were compared. On the other hand, efficiency of pH range was also performed.

The highest efficiency was observed under the UVC light using Fe^{+2} -B and Fe^{+3} -Z catalysts respectively. Heterogeneous processes were given slower color removal rates at the beginning of the reaction compared to homogeneous processes, but at the end of the reaction both processes have reached the same color removal rates.

According to total organic carbon (TOC) measurements; both processes have shown higher mineralization rates under UVC wavelength than UV-A.

Keywords: Photocatalysis; Heterogeneous photo-Fenton oxidation; Textile wastewater; iron (III), iron (II), Zeolite; Beydellit, UVC, UVA.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın oluşmasını sağlayan ve bütün bu süreç içerisinde yardımları ile beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ’a,

Analizler aşamasında yardımını ve desteğini aldığım sayın Yrd. Doç. Dr. Salim Öncel’e

Laboratuar çalışmalarım boyunca her türlü desteği sağladığı için tekniker İpek Akın’a,

Çalışmalarım süresince birçok konuda her türlü desteğinden dolayı değerli arkadaşım Arş. Gör. Özge TÜRKAY’a

Hayatımın her aşamasında ve her alanında her türlü destekleriyle ve varlıklarıyla hayatıma anlam kazandıran çok sevgili aileme ve özellikle abim Tamer KARAKOÇ’a sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
1.1.Çalışmanın Amacı ve Önemi	2
2.TEKSTİL ENDÜSTRİSİ, TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI, TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ARITMA TEKNOLOJİLERİ	4
2.1. Endüstrinin Tanımı	4
2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri	4
2.2.1. Kirletici Parametreler	4
2.2.2. Karakteristik Özellikleri	6
2.2.2.1. Renk	6
2.2.2.2 Ayırmayan Organik Maddeler	8
2.2.2.3. Toksik Maddeler	8
2.2.2.4. Yüzey Aktif Maddeler	8
2.2.2.5. Organik Halojenler ve Ağır Metaller	9
2.2.3. Tekstil Atıksularının Çevresel Etkileri	9
2.2.4 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Deşarj Standartları	10
2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtma Teknolojileri	12
2.3.1 Fiziksel Yöntemler	12
2.3.1.1 Ayırma ve Dengeleme	12
2.3.1.2. Adsorbsiyon	12
2.3.1.3. Filtrasyon Sistemleri	13
2.3.1.4 İyon Değişimi	13

2.3.2. Biyolojik Artıma Yöntemleri	13
2.3.2.1. Aerobik Aktif Çamur Sistemi	14
2.3.2.2. Ardışık Anaerobik –Aerobik Aktif Çamur Sistemi	15
2.3.2.3. Biyosorpsiyon	15
2.3.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	16
2.3.3.1. Kimyasal Oksidasyon	16
2.3.3.2. Kimyasal Koagülasyon-Flokülasyon ve Çöktürme Yöntemi	20
2.3.3.3. Elektrokimyasal Prosesler	21
2.3.3.4. Fotokimyasal Yöntem	22
3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	26
3.1.1. Fenton Prosesleri	27
3.2. UV Işını ile Bağlantılı Sistemler	28
3.2.1. Ultraviyole (UV) Nedir ?	28
3.2.3. Madde ile UV/ViS Işımanın Etkileşimi	30
3.2.3. UV ile Oksidasyon, Dezenfeksiyon	31
3.2.4. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar	32
3.2.4.1. H ₂ O ₂ Fotolizi	34
3.2.4.2. Foto - Fenton Prosesleri	35
3.2.4.3. Foto-Fenton Proses Çalışmaları	36
3.3. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	39
3.3.1 Heterojen Fotokatalizin Prensipleri	39
3.3.2. Fenton ve Fenton Benzeri Heterojen ve Homojen Foto Oksidasyon Proseslerine Dair Çeşitli Çalışmalar	42
4. KATALİZÖRLER	47
4.1. ZEOLİT	47
4.1.1. Zeolit Tanımı	47
4.1.2. Zeolitin Yapısı	48
4.1.3. Ülkemizde ve Dünyada Zeolit	51
4.1.4. Kullanım Alanları	53
4.2. BEYDELLİT	55
4.2.1.Beydellit Tanımı	55
4.2.2 Beydellitin Yapısı	55
4.2.4. Kullanım Alanları	57
5. MATERYAL ve METOD	58

5.1. Deneysel Çalışma	58
5.2. Deneylerde kullanılan materyaller	58
5.2.1. Fotoreaktörler ve Deney Düzenegi	59
5.2.2. Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Özellikleri	65
5.2.3. Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri	65
5.2.2.1 Katalizörlerin Hazırlanması	67
5.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	69
5.2.5. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar	69
5.3. Deneysel Metod	69
5.4. Analiz Metodu	70
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
6.1. Azo Boya Kullanılarak Katalizör Seçimi	73
6.2. pH Faktörünün Renk Giderim Verimi Üzerindeki Etkisi	74
6.3. Heterojen ve Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Proseslerinin Karşılaştırılması	77
6.3.1. Farklı Dalga Boylarında Renk Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması	77
6.3.1.1. UV-A Işığının Etkisi	77
6.3.1.2. UV-C Işığının Etkisi	78
6.3.2. Homojen Katalizörlerin Karşılaştırılması	79
6.3.3. Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması	80
6.4. Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizi Yeniden Kullanım Verimi	81
7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	86
7.1. Sonuçlar	86
7.2. Öneriler	87
KAYNAKLAR	88
EKLER	102
ÖZGEÇMİŞ	104

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
AKM	Askıda Katı Madde	[mg/L]
AOP	Advanced Oxidation Proseses	[-]
B	Beydellit	[-]
BOİ ₅	Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)	[mgO ₂ /L]
CB	İletkenlik Bandı	[-]
ÇKM	Çözünmüş Katı Madde	[mg/L]
CIE	The International Commission on Illumination	[-]
C ₀	Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C _t	Boyanın t Zamanındaki Konsantrasyonu	[mg/L]
dk	Dakika	dk
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Demir 3 nitrat 9 sulu	[-]
FeSO ₄ .7H ₂ O	Demir Sulfat 7 sulu	[-]
Fe ⁺³ -Z	Demir (III) yüklü zeolit katalizi	[-]
Fe ⁺² -B	Demir (II) yüklü beydellit katalizi	[-]
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit	[-]
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mgO ₂ /L]
M	Kullanılan Zeolit/Beydellit Miktarı	[g]
OH•	Hidroksil Radikali	[-]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
q _t	Yükleme Kapasitesi	[mg/g]
RGV	Renk Giderim Verimi	[%]
TOK	Toplam Organik Karbon	[mg C/L]
UV	Ultraviyole	[-]
V	Çözelti Hacmi	[L]
VIS	Görünür	[-]
Z	Zeolit	[-]
λ	Dalga Boyu	[nm]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1.Elektromanyetik Spektrum	31
3.2 Sırasıyla K_{et}^{red} Ve K_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) Ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} Ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Prosesler	41
4.1. SiO_4 Veya AlO_4 Dörtüzlüsü	49
4.2. Zeolitin Morfolojik Kafes Yapısının Görüntüsü	49
4.3. Zeolit Yapıyı Oluşturan Dörtüzlülerin Zincir Bağlanmaları	49
4.4. Doğal Zeolit Görünümü	50
4.5. Türkiye'nin Zeolit Haritası	52
4.6 Beydellitin Sem Görünümü (A) X500, (B): X2000	56
5.1a. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Uv-A Işığı Uygulanarak Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	60
5.1b. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Uv-C Işığı Uygulanarak Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	61
5.2. Uv-A Ve Uv-C Dalga Boyu Dağılım Spektrumları	63
5.3. Uva-White Ve Uv-C Lambalarının Uv Light Meter İle Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafiği	64
5.5 Ro 49 Kalibrasyon Eğrisi Grafiği	71
5.6. Tok Kalibrasyon Grafiği	72
5.7. Aas Kalibrasyon Grafiği	72
6.1. Farklı Katalizörler Eşliğinde Renk Giderim Verimi	74
6.2. Ph Değişiminin Heterojen Foto-Fenton Oksidasyonuna Etkisi	75
6.3. Farklı Ph Değerlerindeki 1. Derece Hız Kinetik Eğrileri	76
6.4. Farklı Ph Değerleri Altında 1. Derece Hız Kinetik Sabitleri	77
6.5. Homojen Ve Heterojen Katalizörlerin Uv-A Işığı Altında Renk Giderim Verimine Etkisi	78

6.6. Uv-C Işığının Heterojen Ve Homojen Çalışmalarda Renk Giderim Verimine Etkisi

79

6.7. Homojen Katalizörlerle Renk Giderim Verimi 80

6.8. Heterojen Çalışmalarda Renk Giderim Verimi 81

6.9. Tekrar Kullanılabilirlik Verimi 81

6.10. Fe^{+2} B ve Fe^{+2} İyonu Katalizörlüğünde Yapılan Proseslerin TOK Giderim Verimi 83

6.11. Fe^{+3} -Z Ve Fe^{+3} İyonu Katalizörlüğünde Yapılan Proseslerin Tok Giderim Verimi 84

6.12 Heterojen Katalizörlerin TOK Verimleri 85

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tekstil Endüstrisinde Atıksu Oluşturan İşlemler	5
2.2 Tekstil Endüstrilerinde Kullanılan Proseslere Ait Uygulanan Kimyasallar ve Atıksu	5
2.3 Ortalama Konsantrasyon Değerleri	6
2.4. Tekstil Sanayi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	11
3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	24
3.2. Fotokimyasal Spektral Sınırlar	29
4.1. Zeolitin Kimyasal Yapısı	51
4.2 Beydellitin XRF Analizi Sonucunda Elde Edilen Başlıca Kimyasal Bileşimi	
5.1. Kullanılan Tekstil Atıksuyunun Özellikleri	65
5.2 Ham Zeolit İçin Fiziksel Parametreler	65
5.3 Ham Zeolitin Kimyasal Bileşimi	66
5.4 Ham Beydellit İçin Fiziksel Parametreler	66
5.5 Ham Beydellit İn Kimyasal Bileşimi	66
5.6. Zeolit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe^{+3} Konsantrasyonu	68
5.7. Beydellit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe^{+3} Konsantrasyonu	68
5.8. Zeolit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe^{+2} Konsantrasyonu	68
5.9. Beydellit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe^{+2} Konsantrasyonu	68
6.1. Fe^{+2} B ve Fe^{+2} İyonu Katalizörlüğünde Yapılan Proseslerin TOK Giderim Verimi	83
6.2. Fe^{+3} Z ve Fe^{+3} İyonu Katalizörlüğünde Yapılan Çalışmaların TOK Giderim Verimi	84

1.GİRİŞ

Çok önemli ve doğal bir kaynak olan temiz suyun tüketim hızı dikkate alındığında Birleşmiş Milletler raporuna göre 2025 yılında yeryüzünde 2,7 milyar insanın temiz ve içilebilir su bulamayacağı bildirilmektedir. Suyun endüstrilerde özensizce kullanımının artması ile bu rakamın daha da artacağı öngörülmektedir. Bundan dolayı endüstrilerinin kendi su kaynaklarının yeniden kullanmaları teşvik edilmeli bu alanda ki uygulamaların artırılması gerekmektedir.

Sonsuza kadar denizlerin kirliliği alması mümkün olmadığına göre; endüstri ve evsel atıksuların hacimlerinin giderek artması nedeni ile sıfır kirlenme için gerekli teknolojik mevzuat alt yapısının kurulması için gayretlerin başlatılması gerekmekte ve gecikmenin geri dönüşü olmayan çok büyük zararlara neden olacağı kamuoyuna benimsenmelidir. Sıfır kirlenme için atıkların oluşmasını önleyecek atıksız üretim teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun için hükümetler gerekli mevzuatı güncelleyerek yürürlüğe koymalı ve takip etmelidirler [Gönüllü, 2004].

Günümüzde endüstrinin büyümesi, atıksuların her tür inorganik bileşik ve sentetik organikleri içermesiyle sucul ortamdaki yaşam tehdit altında olmakta ve besin döngüsü ile tüm canlıların en başta bu duruma sebep olan insanoğlunun yaşamını toksik, karsinojenik ve mutajenik etkiler ile tehdit etmektedir [Catrinescu et al, 2003].

Her endüstriyel proses bertaraf edildiği alıcı ortamda belirli bir yük ve konsantrasyon limiti üzerinde kirlilik oluşturabilecek potansiyele sahiptir. Bu kirlilik alıcı ortama, atıksu olduğu zaman ise doğal su kaynaklarına ve buradaki ekolojik yaşama zarar verebilmektedir. Tekstil endüstrisi diğer sektörlere nazaran çıkış suyu kompozisyonu ve deşarj hacmi göz önüne alındığında çevreyi en çok kirlüten endüstri olarak nitelendirilmektedir [Uzal ve ark., 2005]. Kirlilik yükü potansiyeline sahip önemli endüstrilerden biri tekstil endüstrisidir. Bu sektör, gerek ihracat gerek istihdam gerekse de GSMH üzerindeki katkıları bakımından Türkiye ekonomisinde

lokomotif sektörlerden biri olmaktadır. Büyük, orta ve küçük çok sayıda işletme ile hammaddeden son ürüne kadar pek çok üretim basamağında hizmet veren Türk Tekstil endüstrisi, yürürlüğe giren veya girecek olan her türlü çevre mevzuatı uygulamalarından etkilenecek ve bu etkiler tüm ülke ekonomisi üzerinde ciddi şekilde hissedilecektir.

1.1.Çalışmanın Amacı ve Önemi

Türkiye'nin bel kemiği sektörlerinden birisi olan tekstil sektörü üretim sonucu ortaya çıkan atık miktarı açısından da ilk sıralarda yer almaktadır. Üretim aşamasında çok fazla miktarda su tüketilmekte bunun sonucu olarak da yine aynı oranda atıksu oluşmaktadır. Su ve enerji başta buhar eldesinde, yıkama/durulama devrelerinde ve boyama endüstrisinde tüketilmektedir. Türkiye'de tekstil boyama ve son işlem proseslerinden kaynaklanan atıksuyun toplam yıllık hacmi yaklaşık 150 milyon m³'dur. Bu atıksuyun %75'lik kısmı boyahane çıkışlarından kaynaklanan renkli atıksular oluşturmaktadır [İnce ve Tezcanlı,1998].

Pigmentler, boyalar ve çeşitleri; tekstil, deri boyama, kâğıt, ilaç sanayi ve kozmetik gibi birçok sanayi dalında kullanılmaktadır. Tekstil sanayinden gelen atıksu diğer sanayi dallarından kaynaklanan atıksudan farklı bir özelliğe sahiptir. Deşarj edilen tekstil atıksuyu yüksek yoğunlukta renk içerdiğinden deşarj edilen alanda ışığın geçişini engelleyebilmektedir. Bu durum suyun estetik görünümünü bozmanın da ötesinde çözülmüş oksijen miktarının düşmesine ve o ortamda yaşayan canlıların yok olmasına sebep olmakta aynı zamanda suyun yeniden kullanımını kısıtlamaktadır. Ticari boyalar içinde en çok kullanılan azo boyalardır ki bunlar ciddi anlamda karsinojenik ve toksik etkiye sahiptir [Young and Yu, 1997]. Çoğunluğu yıkama ve boyama işlemleri sonucu ortaya çıkar. Biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olduğundan mikroorganizmalar üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir [Koby et al.,2003]. Tipik bir boya prosesinde yaklaşık olarak %10 boya kaybı gerçekleşiyor buradaki kayıp atıksu ile birlikte tahliye edilir [Stylidi, 2003].

Tekstil atıksularının arıtılması konusunda birçok yöntem uygulanmıştır. Ancak konvansiyonel yöntemler renk, toksisite ve TOK giderilmesi konusunda yeterli

verimi sağlayamamakta ve daha maliyetli olmaktadır. Bundan dolayı yeni yöntemlerle ilgili yapılan arge çalışmaları, faz transferini içeren proseslerden, kirleticilerin kimyasal olarak zararsız hale getirilerek yüksek arıtma verimini sağlayan ve aynı zamanda daha az işletim problemlerine sahip proseslere yönelmektedir. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), özellikle de fotokatalitik bozunma son yıllarda endüstriyel atıksuların arıtımında; organik kirleticilerin zararsız hale getirilmesini sağlayan alternatif bir arıtma yöntemi olarak ön plana çıkmıştır. Bu yöntem, su ortamının korunması için, toksik organik kimyasalların ve kalıcı biyolojik organiklerin gideriminde yüksek reaktifliğe olan serbest OH radikali üretimi esasına dayanan bir teknolojidir [Gogete and Pandit, 2004a]. İşletme maliyetinin yüksek olması nedeniyle gerçek atıksularda sadece ön arıtma işlevinde bir proses olarak uygulamaktadır. İOP'den Fotokatalitik reaktör sistemi ise istenmeyen kirleticileri uzaklaştırmak için bir uygun enerji seviyesindeki fotonların çözelti içerisindeki moleküllerin etkileşimi ile serbest radikallerin iş yapmasına dayanan kimyasal reaksiyondur. Yapılan çalışmalar; fotokatalitik proseslerin sudan, organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili ve ucuz bir araç olduğunu göstermektedir [Devipriya ve Yesodharan, 2004]. Kataliz eşliğinde fotoenerji kullanarak renkli maddelerin oksidasyonu; arıtma prosesleri içerisinde dikkat çekici bir konuma sahiptir Heterojen fotokataliz ise; boya içeren organiklerin ve inorganiklerin oksidasyonunu sağlamaya yeterli bir İOP dir. [El-Moselhy, 2009] .

En önemlisi, bu teknolojinin doğanın kendi kendini temizleme mekanizması ile benzerliklere sahip olmasıdır. Bu prosesler gelişmiş ülkelerde olduğu kadar gelişmekte olan ülkelere de çeşitli alanlarda kullanıma sunulabilmektedir.

Bu çalışmada Fe^{+2} ve Fe^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit ve beydellit minerallerini kullanarak; tekstil atıksuyunda gidermeyi amaçladığımız renk parametresini giderim veriminin heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesi ile homojen fotokatalitik oksidasyon prosesi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Aynı zamanda suyun kalitesini belirlemede etkili bir parametre olan TOK'un giderim verimi de deneyler süresince incelenmiştir.

2.TEKSTİL ENDÜSTRİSİ, TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI, TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI ARITMA TEKNOLOJİLERİ

2.1. Endüstrinin Tanımı

Geniş bir tanımlamayla tekstil endüstrisi; doğal ve yapay liflerden iplik yapılması olarak tanımlanır. Bu ipliklerden sonra dokunarak ve örülerek kumaşlara dönüştürülür. Son olarak bu kumaşlar ve bazı durumlarda iplikler boyanır ve işlem tamamlanır [Konstantinou and Triantafyllou, 2003].

Türkiye'nin en önemli üretim sektörlerinden biri olması ile birlikte, atık üretiminin de en fazla olduğu sektörlerin başında gelmektedir [Gönüllü, 2004].

2.2. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Özellikleri

2.2.1. Kirletici Parametreler

Tekstil endüstrisi geniş bir sektör olması itibarı ile birbirinden farklı üretim aşamalarına sahiptir. Bu durum aynı işletme içerisinde gerek boyama gerekse diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki bileşiklerinde çeşitliliği sonucunda, ortaya çıkan atıksuların özelliklerini de farklı kılmaktadır. Başlıca kirletici parametreler; BOİ₅ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), AKM (Askıda Katı Madde), yağ-gres, renk, toplam krom, fenoller, toplam sülfür, yüzey aktif maddeler, pH ve sıcaklık olarak sıralanabilir. Tablo 2.1'de üretim prosesleri aşamaları alt kategorilere ayrılarak atıksuyun oluşturduğu alanlar verilmiştir.

Tablo 2.1 Tekstil Endüstrisinde Atıksu Oluşturan İşlemler [Vandevivere et al, 1998]

Alt katagoriler	Atıksu Oluşturan Prosesler
Yapağı Yıkma	Yıkama, Durulama
Yün son işlemleri	Boyama, ağartma, yıkama, durulama, karbonizleme ve yıkama, dinkleme ve yıkama
Dokunmuş kumaş son işlemleri	Haşıl Sökme, pişirme- yıkama, Merserizasyon–yıkama, ağartma, ağartma-yıkama, boyama-yıkama, basma
Örgü Kumaş son işlemleri	Yıkama, pişirme-ağartma, boyama, basma, apre-ikmal
Açık elyaf ve İplik son işlemleri	Boyama, ağartma Merserizasyon, yıkama
Halı son işlemleri	Boyama, ağartma Merserizasyon, yıkama
Dokusuz Yüzeyle kumaş üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	Duruluma
Az su kullanılan işlemler	Haşılama
Koza işleme ve doğal ipek üretimi	Pişirme, ipek çekimi, ağartma, boyama, yıkama, avivaj

Tablo 2.2 de ise alt karakterizasyona ayrılmış olan tekstil endüstrisinde kullanılan proseslere ait uygulanan kimyasallar ve atıksu parametrelerine yer verilmiştir.

Tablo 2.2 Tekstil Endüstrilerinde Kullanılan Proseslere Ait Uygulanan Kimyasallar ve Atıksu [Forgacs et al, 2004].

PROSES	KULLANILAN KİMYASALLAR	ATIKSU KARAKTERİSTİĞİ
Haşılama	Nişasta, selüloz, polivinil asetat, poliakrilat ve yapıştırıcı	Az atıksu hacmi, yüksek BOİ KOİ, TAM
Haşıl Sökme	Enzimler ve asit alkali	Çok yüksek BOİ ve TKM (haşılamada nişasta kullanılmış ise)
Yıkama	Sıcak kostik soda, klor, peroksitler, silikat, sodyum bisülfid, deterjanlar	Kirletici yükünün %35 ve çıkış BOİ konsantrasyonunun %3 değeri
Ağartma	NaOCl, H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ , HCl, kostik soda, sodyum bisülfid	Yüksek TKM, yüksek çözünmüş katılar ve orta dereceli BOİ
Merserizasyon	Konsantre kostik soda ve asit yıkama	Düşük BOİ ve TKM Nötralizasyondan önce oldukça alkali

Boyama	Boyalar ve yardımcı kimyasallar	Yüksek renk, TÇM, BOİ ve pH, düşük TAM toksikler
Apreleme	Pentaklorofenoller, Etilklorofosfatlar	Düşük hacimde çeşitli bileşenler ve toksisite

Türkiye’deki tekstil atıksuyuna ait kirletici parametreleri rakamsal olarak inceleyecek olursak; Tablo 2.3 de alt kategorilere ayırarak ortalama konsantrasyon değerleri verilmiştir [Robinson et al, 2001].

Tablo 2.3. Ortalama Konsantrasyon Değerleri

Parametre→ Altkategori ↓	Ortalama konsantrasyon (mg/L)						
	KOI	BOİ ₅	AKM	Yağ ve Gres	T.krom	Fenol	Sülfür
Yün yıkama	9000	3000	4000	3000	-	-	-
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	1200	300	200	-	-	-	1
Örgü kumaş son işlemler	1000	350	300	53	0,5	0,24	0,2
Stok ve iplik son işlemleri	1200	500	40	100	5	-	2
Dokunmuş kumaş son işlemleri	1200	650	300	14	0,04	0,04	3
Halı son işlemleri	2000	700	100	30	0,005	0,0001	0,002
Dokusuz yüzeyli Kumaş işlemleri	3850	1230	80	-	-	-	-
Jean yıkama işlemleri	1000	300	300	-	-	-	-

2.2.2. Karakteristik Özellikleri

Tekstil endüstrisinde kirlilik oluşturan klasik parametrelerin yanında problem yaratan bileşenlerin varlığı da söz konusu olmaktadır. Bu bileşenler boyalar (renk), ayrışmayan organikler, toksik maddeler, organik halojenler ve yüzey aktif madde olup, ilgili açıklamaları aşağıda yer almaktadır.

2.2.2.1. Renk

Boyama atıksuyu sezonlara, modaya, tüketici siparişine ve üretilen maddelere bağlı olarak miktarı ve kalitesi çok büyük farklılıklar gösterir. Bir boyama evi

atıksuyu kullanılan boyanın tipine eklenen sabitleyici bileşiklerin konsantrasyonuna bağlı olarak günlük, hatta saatlik değişkenlik gösterir [Gülkaya,2001].

12 farklı kromojen grubunu içeren boya molekülleri arasında, en sık kullanılarak tekstil boya maddelerinin % 60–70 ‘ini oluşturan grup azo boyalardır. Boyalarının ikinci tür sınıflandırılması ise, boyanın tekstile uygulanmasına göre değişerek, reaktif asit, metal – karmaşık, dispers, vat, mordant, direkt, küp, naftol, bazik ve sülfür boyalar olarak ayrılmaktadır [Churhley,1994].

Reaktif boyarmaddeler, selüloz esaslı lifler, yün, ipek, orlon, akrilik ve karışımları için kullanılan boyar maddelerdir. Reaktif boyarmaddeler, yüksek ölçüde suda çözünebilmektedir. Boyanacak materyal ile kovalent bağ, elektrostatik bağlar, hidrojen köprüleri, Van-der Waals kuvvetleriyle bağlanırlar. Bunun sonucu olarak reaktif boyarmaddeler yıkama ve sürtünmeye dirençlidir. Soğuk ortamda (20-40° C) boyama yapılabilmektedir. Reaktif boyalar diğer boyalarla karşılaştırıldıklarında, daha hızlı boyama yapmak, daha az kimyasal madde tüketimi, daha az enerji tüketimi, yüksek boyarmadde verimi ve tekrarlanabilme olanağına sahiptir [Başer ve İnancı 1990].

Tipik olarak boyama atıksuları yan ürünler, kalıntı boyalar ve boyaların liflerle emilimi ve sabitlenmesini sağlayan yardımcı kimyasalları içerir [Gülkaya,2001].

Tekstil atıksularında renk giderimi çalışmaları genellikle 3 farklı nedenden dolayı reaktif boyalar üzerinde yapılmaktadır.

1.Reaktif boyalar artan market ihtiyacını göstermektedir. Özellikle pamuklu boyaması, dünyadaki toplam marketin % 20–30 ‘unu temsil etmektedir.

2.Reaktif boyalarının, yaklaşık olarak % 30 u alkali boyalarında hidrolize uğradığı için büyük kısmı atılmakta ve boyama atıksu çıkışlarında bu atık kısma rastlanmaktadır.

3. Sorpsiyon ve aerobik biyolojik ayrışmaya dayanan konvansiyonel arıtma ünitelerinde reaktif ve diğer çözünmüş anyonik boyalarını giderim verimleri çok

düşük olduğu için renkli su çıkışları ve halkın şikâyetlerine rastlanmaktadır [Churhley,1994].

2.2.2.2 Ayırışmayan Organik Maddeler

Tekstil atıksularında mevcut kalıcı moleküller, genellikle az miktarlarda kullanılan, kimyasal sınıfların çeşitliliğine göre değişmektedir. Saf yün yıkama prosesi ile deterjan emülsiyonları, hayvan yağları, tuzlar ve pestisitler gibi kalıcı organikler açığa çıkmaktadır [Gahr et al, 1994].

2.2.2.3. Toksik Maddeler

Tekstil atıksuları, aktif çamur içerisindeki heterotrofik aktiviteyi kısmen inhibe etme eğilimindedirler. Heteroflardan farklı olarak kemoototrofik nitrifikasyon bakterileri, tekstil atıksuyu ile beslenen aktif çamuru inhibe etmektedir.

Su yaşamı üzerinde tekstil atıksularının toksisitesini belirlemek üzere geniş ölçekli çalışmalar yapılmaktadır. % 50 öldürücülük etkisi olan konsantrasyon, boyama, ağartma ve karışık tekstil çıkışlarında test organizması olarak tatlı su balıkları kullanımı ile % 5–6 arasında değişmektedir. Baskı işlemlerinde kullanılan, organik solventlerin yasal olmayan deşarjı aktif çamur ve su yaşıntısı üzerinde toksik etki yapmaktadır [Gahr et al, 1994].

2.2.2.4. Yüzey Aktif Maddeler

Tekstil endüstrisi ıslak proseslerin çoğu yüksek miktarda sürfaktan tüketmektedir. Non- iyonik sürfaktanlardan olan alkil fenol etoksilat tekstil endüstrisinde çok geniş bir kullanım alanına sahip olmakla birlikte toksik yapıda olup, izin verilen maksimum konsantrasyon ppb seviyesinde belirlenmiştir.

2.2.2.5. Organik Halojenler ve Ağır Metaller

Sodyum hipoklorit hidrojen peroksida göre pamuklu ketenin ağartma işlemlerinde tercih edilmektedir. Bunun sebebi ise, hipokloritin beyazlık olarak önde olması, düşük maliyeti ve hidrojen peroksidin parçalanması sonucunda oluşan radikallerin tekstil liflerine zarar vermesidir. Hipoklorit ağartma prosesleri sonucunda 100mg/l gibi ciddi miktarlarda kanserojenik kloroform oluşturmaktadır. Reaktif boyalarını çoğu organik halojenlerdir. Kanserojenik yapılarından dolayı çoğu ülkelerde deşarj limitler 0,8 mg/L olarak değişmektedir [Gahr et al, 1994].

2.2.3. Tekstil Atıksularının Çevresel Etkileri

Tekstil endüstrisi atıksuları, konvansiyonel artıma yöntemleri ile (biyolojik artıma, koagülasyon, adsorbsiyon) arıtımı zor olan atıkları içermektedirler. Tekstil atıksuları, biyolojik olarak ayrışamayan ve toksik maddeler de içeren, yüksek hacimde ve oldukça çeşitli bileşenlerden oluşmaktadır. Bu çeşitlilik, uygulanan endüstriyel proseslerin çeşitliliği, kullanılan çok sayıda kimyasal ve diğer maddelere bağlanmakta ve her atık türü için ayrı bir arıtım problemi yaratmaktadır.

Boyama atıksuları genelde koyu renge sahip olup pH aralığı oldukça geniştir. Genellikle yüksek sıcaklığa, yüksek KOİ değeri, yüksek TÇKM miktarına ve iletkenliğe sahiptir. Boyalar, nişasta ve deterjanlar gibi organik maddeler, alıcı ortamın çözünmüş oksijenini tüketerek kimyasal ve biyolojik değişime uğrarlarken su yaşantısını da sona erdirmektedirler. Bu organiklerin, septik koşulların ve koku probleminin oluşmasını engellemek, suyun evsel, endüstriyel, tarımsal amaçlı yeniden kullanımına uygun olmayan duruma gelmemesi için uzaklaştırılması gerekmektedir.

İnorganik maddeler, içerdikleri yüksek oranda çözünmüş tuzlardan dolayı su kullanımına olumsuz etki yapmaktadır. Ayrıca, çözünmeyen tuzlar, çökerek tabanda depozit oluşturmakta, canlı yaşamına bir set çekmekte ve su akımını engellemiş olmaktadır.

Çözünmüş organik tuzların yüksek konsantrasyonda bulunması, endüstriyel ve evsel kullanımı için uygun olmayan koşullar oluştururken, korozif etkiye de sahiptirler. Krom, bakır, çinko gibi metaller su yaşıntısı üzerinde toksik etki oluşturdıkları için deşarj edilmeden önce uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Boyalardan kaynaklanan renk değişken olup toksik olmamakla beraber özellikle içme amaçlı kullanımlarda estetik olarak rahatsız edici olabilmektedir. Ayrıca boyamada kullanılan fenol gibi bazı kimyasallar, koku ve tat vermektedirler.

2.2.4 Tekstil Endüstrisi Atıksularının Deşarj Standartları

Tüm endüstrilere her zaman önerildiği gibi kullanılan su miktarının ve kimyasal maddenin optimizasyonu, kaynaktan kirliliğin kontrol altına alınması ve suların proseste tekrar kullanılabilir düzeyde arıtılması, çevre kirliliğin kontrol altına alınmasında en ideal durumdur. Ancak bu ideal durumun gerçekleşmesi endüstrilerin bu konudaki bilincine bağlı olmaktadır. Ancak endüstri kuruluşlarının pek çoğu bir zorunluluk doğduğunda çevre bilincine sahip olmaktadır.

Tekstil endüstrisinde sınırlandırıcı faktör Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Tablo 10.1'den 10.7'ye kadar verilmiş olan tekstil atıksularının alıcı ortama deşarj standartları ile belirlenmiştir. Yönetmelik tekstil sanayi sektörünü; 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 gruplara ayırmıştır. Aşağıda Tablo 2.4'de SKKY Tablo 10.6. ve Tablo 10.7 örnekleri verilerek tekstil atıksularının bu çerçevede çoğunlukla hangi parametrelerin kıstas alındığı gösterilmektedir.

Tablo 2.4. Tekstil Sanayi Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları [SKKY, 1998]

Tablo 10.6. Sektör: Tekstil Sanayii (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	300	200
Askıda Katı Madde(AKM)	(mg/L)	160	120
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Yağ Ve Gres	(mg/L)	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Tablo 10.7. Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	300
Sülfür (S ⁻²)	(mg/L)	0.1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Çinko (Zn)	(mg/L)	12	10
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	3	2
pH	-	6-9	6-9

SKKY de yer alan tablolardan da anlaşıldığı üzere; 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].

2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtma Teknolojileri

2.3.1 Fiziksel Yöntemler

2.3.1.1 Ayırma ve Dengeleme

Tekstil endüstrisinde; modanın değişmesi, mevsimsel değişim, ihracat talepleri gibi dış etkenler dahi üretim sonucunda ortaya çıkan atık miktarını ve su sarfiyatını günlük bazda etkilemektedir. Gün içerisinde bile değişiklik gösterebilen debi, pH, sıcaklık ve kirletici yükündeki farklı salınımların oluşmasını engellemek için dengeleme tanklarında depolanması gerekmektedir. Böylece karıştırma ve havalandırma işlemleri ile kötü kokunun giderimi ve diğer kirletici yüklerinin de azalması sağlanmış olmaktadır.

2.3.1.2. Adsorbsiyon

Konvansiyonel yöntemlerle giderimin güç olduğu özellikle renk gibi karalı olan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili bir verim sergileyen adsorbsiyon yöntemi ilk yatırım maliyeti dışında, ekonomik açıdan makul bir yöntem olduğu söylenebilir. Adsorbsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi absorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Mısır koçanı, pirinç kabuğu, tahta, ağaç kırpıntıları gibi doğal adsorbanlar boya giderim uygulamalarında yer almaktadır ancak etkinliği asit boyalara nazaran bazik boyalar üzerinde daha fazladır. Tekstil endüstrisinde ise bazik boyaların kullanım alanı çok yaygın olmadığı için, kullanım uygulamaları sınırlı kalmaktadır [Low and Lee, 1997].

2.3.1.3. Filtrasyon Sistemleri

Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz sistemleri hem yüksek renk konsantrasyonuna sahip boyalı atıksuların arıtımında hem de suyun ve kimyasalların yeniden kullanımı için elverişli bir sistem olarak kullanılmaktadır. Membran seçimi dikkatli bir şekilde yapıldığı takdirde, ön filtrasyon sistemi kullanıldığında, düzenli temizleme işlemleri ile membranın tıkanma riski de azaltılmaktadır ve bu sayede %90 na varan bir arıtma verimi elde edilmektedir. Sistemin en önemli avantajı sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır.

Ultrafiltrasyon yöntemi ile %80 KOİ, yağlar ve askıda katı madde artımı gerçekleşmektedir. Düşük konsantrasyonda boya madde içeren tekstil atıksuyu bu yöntemle ile tesise geri kazandırılabilir [Rozzi et al,1999]. Ancak bu yöntem suyun yeniden kullanımı için önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Konsantre permeat atığı oluşması ve bunun bertaraf problemine neden olması, sermaye gideriminin yüksek olmasına sebep olmaktadır [Robinson et al,2001].

2.3.1.4 İyon Değişimi

Tekstil atıksularının iyon değiştirici sistemle arıtımı henüz yeterince yaygın olmayan sistemdir; bunun nedeni iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, Atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilir. Sistemde rejenerasyon ile adsorban kaybı önlemiş olmaktadır. Organik çözücülerin oldukça pahalı olması sistemin maliyetini artırmaktadır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [Robinson et al,2001].

2.3.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtım, evsel kaynaklı ve endüstriyel üretim sonucu tesislerden alıcı ortama geçen organikler için en önemli arıtma yöntemidir. Tekstil atıksularında yer

alan organiklerin arıtımında da ilk akla gelen biyolojik metot aktif çamur sistemidir. Biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal bir çözüm olarak kabul edilmektedir.

Yüzeyde çoğalma tipindeki biyolojik artıma proseslerinden damlatmalı filtreler ile döner diskler de tekstil atıksularının arıtımında yaygınlık kazanmaktadır. Bu sistemlerin alan ve enerji gereksinimlerinin aktif çamur sistemine oranla daha düşük olması, sistemin önemli bir avantajıdır. Kullanılan biyolojik arıtma proseslerinin çoğu, boya, KOİ ve bulanıklık gideriminde etkili olmalarına rağmen renk gidermede etkisiz kalmaktadırlar [Lin and Chen, 1997].

Yapılan bir çok çalışma gösteriyor ki; boya moleküllerinde aromatiklerin geniş bir skalada bulunmasından ve boyaların stabilizesinden dolayı aslında kompleks olan geleneksel biyolojik artıma metodunun konsantrasyonu düşürmede ve deklorlamada maalesef etkisi bulunmamaktadır. Dahası; boyaların çoğunluğu aktif çamur içindeki organizmalar tarafından parçalanamadıklarından çamur tarafından adsorblanmaktadır ve sistem çıkışında renk giderimi yok denecek kadar az olmaktadır [Başer ve İnancı,1990].

2.3.2.1. Aerobik Aktif Çamur Sistemi

Konvansiyonel aktif çamur sistemlerinde, tekstil atıksuyu evsel atıksu ile karıştırılarak arıtılsa bile etkili bir renk giderimine ulaşılmaktadır. Ön çöktürme işlemi, çözünemeyen dispers ve vat boyarlı iyi bir verimle arıtılır iken, aktif çamurda adsorbsiyona dayalı olarak bazik ve direk boyarın orta halde arıtılmasını sağlamaktadır. Ancak en yaygın kullanılan reaktif ve asit boyalar bu yöntem ile çok az arıtılabilmektedir. Bunun nedeni azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucunda renklerin solmasını engelleyecek şekilde sentezlenmelerinin sonucu aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç göstermeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek

olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [Willmott et al., 1998].

Atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biokütlede adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiği Oneill ve arkadaşların yapmış olduğu çalışmalar sonucunda belirlenmiş ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliği anlaşılmıştır [Oneill et al, 2000a].

2.3.2.2. Ardışık Anaerobik –Aerobik Aktif Çamur Sistemi

Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşımakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimini sağlamaktadır [Robinson et al,2001]. Azo bağının kırılması ile anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtma yöntemi olarak önerilmektedir. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu etkili bir renk giderimi sağlanmaktadır [Oneill et al, 2000b].

2.3.2.3. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikroorganizmanın yüzeyinde adsorbsiyonu veya bünyesi içinde birikimi biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Ölü bakteriler, maya

veya mantarlar boyar madde içeren atıksularının renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyalarının biyosorpsiyonla giderimi mikrobiyal kütlenin spesifik kimyası ile boyanın kimyası arasında ki etkileşime dayandığından ve tekstil endüstrisinde birbirinden çok farklı kimyasal yapılarda boyar madde olduğundan, mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusu olmaktadır [Robinson et al,2001]. Mikroorganizma kullanarak sentetik boyaların giderimi esasında önemli ölçüde avantajlar sunmaktadır. Prosesin işletme maliyeti düşük ve son olarak elde edilen ürün toksik özeliğe sahip değildir.

2.3.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Tekstil atıksularının kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasından dolayı arıtmada kimyasal yöntemlerin nispeten daha fazla tercih edilmesi uzun yıllardır devam etmektedir [Socha, 1991]. Bu alanda kullanılan en yaygın kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır.

2.3.3.1. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon prosesi; bir kimyasal oksidant yardımıyla tehlikeli bileşiklerin, tehlikesiz ya da daha az toksik bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Oksidant (yükseltgen) olarak ozon (O_3), klor (Cl_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Sıcaklık, pH, reaktanlar, ürün konsantrasyonları, kataliz varlığı gibi değişkenler oksidasyonun derecesini etkileyen temel faktörlerdir.

Kimyasal oksidasyonun çoğunlukla etkili olduğu alanlar; demir, mangan giderilmesi, dezenfeksiyon, organik bileşiklerin giderilmesi, alg kontrolü, renk giderilmesi, tat ve koku giderilmesi, siyanür giderilmesi, sülfür giderilmesi, amonyak giderilmesi, krom giderilmesi ve korozyon kontrolü gibi alanlardır. Kimyasal oksidasyon uygulamaları; oksitleme ürünlerinin zararlı olmaması, arıtma veriminin yüksek olması ve uygun sürede gerçekleşmesi, oksitleyici maddenin ekonomik

olması nedeniyle kısıtlanmaktadır. Atıksularda renk giderimi amacıyla genellikle ozon, klor veya hipokloritler, klordioksit ve H_2O_2 kullanılır.

H_2O_2 -Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı):

Biyolojik arıtmayı inhibe edici özelliğinin yanında toksik atıksuların oksidasyonunda sağlama özelliğinden dolayı uygun bir yöntem olarak görülen Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir [Kang and Chang, 1997].

Atıksuların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk verici madde hem oksitlenebilir hem de adsorblanabilir, bu şekilde organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayırıcı ile arıtma bu açıdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır [Linsebigler et al, 1995].

Proses KOİ, renk ve toksisite giderimleri açısından avantaj sağlarken bunun yanında prosesin flokleşme işlemi içermesinde kaynaklı atıksuyun içerdiği kirleticilerin çamura transfer olmasından ötürü ortaya çıkan çamurun problem teşkil etmesi bir dezavantaj sunmaktadır [Robinson et al, 2001].

Ozon:

Atıklardaki kirleticilerin yükseltgenmesindeki uygulamalarda seçici yükseltgen olarak bilinen ozon üç oksijen atomundan oluşan stabil olmayan bir gazdır. İki atomlu atmosferde bulunan oksijenin (O_2) çok yüksek enerji taşıyan bir şeklidir. Teorik olarak ozon gazı organik ve inorganik maddeleri en üst oksidasyon kademesinde okside edebilmesine rağmen moleküler seçilicilik ve bozunma hızlarının

yüksek oluşu gibi olumsuz özelliklerinden dolayı daha az tercih edilir bir yöntem olmaktadır.

Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Yapılan bir çalışmada, tekstil atıksuyunda ozon ve ozon/UV oksidasyon tekniklerini kullanarak, ozonla oksidasyonda (3,5 saat boyunca ozon verilmiş) % 85'lere varan KOİ, ozon/UV oksidasyonunda ise (30 dakika boyunca ozon/UV uygulanmış) % 90'lara varan KOİ giderme verimleri elde etmişlerdir [Best-Pia et al, 2002].

Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir.

Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir.

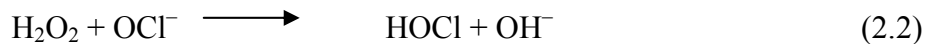
Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer dezavantajları ise kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyetli oluşudur.

[Robinson et al,2001]. Ayrıca karasız olmasından dolayı taşınması ve depolanması mümkün olmadığından yerinde üretilmesi gerekmektedir.

Klor:

Atıksu arıtma uygulamalarında en yaygın oksidant olarak kullanılan klor hem dezenfektan hem de kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitlemektedir [Şentürk, 2004].

Bu yöntemle, Cl^+ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. En yaygın kullanılan oksidant klor bileşikleri NaOCl ve ClO_2 'dir. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir [Şentürk, 2004].



Klorlama ile birçok boyar maddenin renginin giderilebilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca renk kısmen ağartılsa bile ortaya çıkan oksidasyon ürünü klorlu bileşikler alıcı ortam deşarjı için hala tehlikeli atık sınıfındadırlar [Şentürk, 2004]. Bundan dolayı son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

Hidrojen Peroksit:

Hidrojen peroksit (H_2O_2) güçlü bir yükseltgendir ancak normal şartlar altında tek başına etkisizdir. Fakat asidik ortamda demir (II) ile fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi ortamda hidroksil radikallerini oluşturarak boyar maddenin rengini giderebilmektedirler. Fenton reaktifi, hem çözünür hem de

çözünmeyen boyar maddelerin rengini gidermede etkilidir. Oluşan reaksiyon sonucunda KOİ giderimi, renk ve toksisite azaltılması da sağlanmaktadır [Şentürk, 2004]. Toksik atıksularının oksidasyonu için feton ayracı tuzlarıyla aktive edilmiş H_2O_2 kullanılır. Bu arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olarak iki şekilde gerçekleşir. Bu prosesin dezavantajı flokulasyon adımı sebebiyle çamur oluşumudur [Robinson et al.,2001]. Ancak metal kompleks türünde boyalarda bulunan ağır metaller demir oksitlerle birlikte çöktürülebilmektedir. Fenton ayracı bu bakımdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre avantajlıdır.

Farklı boya sınıflar için optimum miktarda H_2O_2 kullanıldığında ve boya banyosunun yükseltengenme potansiyeli H_2O_2 'ten büyük olan yükseltgenme maddeleri içermediğinde daha büyük bir renk giderimi içermektedir [Slokar and Marachal 1998].

2.3.3.2. Kimyasal Koagülasyon-Flokülasyon ve Çöktürme Yöntemi

Kimyasal koagülasyon, boyama tesislerinden çıkan renkli atıksu arıtımı için, ön, son veya ana artıma yöntemi olarak uygulanmaktadır. Bu işlemde; suya kimyasal maddeler (koagülantlar) ilave edilerek çökeltme özelliği iyi olmayan ince süspanse maddelerin (kolloidlerin) birleşerek daha iyi çökebilen floklar oluşturması istenir. Kimyasal çöktürme aracılığı ile askıda katı maddeleri, yağ-gres, renk, krom ve organik maddeler arıtılabilmektedir. Tekstil atıksularının kimyasal çöktürme prosesiyle arıtılması konvansiyonel, hızlı karıştırma, yumaklaştırma, çökeltme düzeninde gerçekleşmektedir. Başlıca kimyasal maddeler arasında Kalsiyum Hidroksit ($Ca(OH)_2$), Demirklorür($FeCl_3$), Demirsülfat ($FeSO_4$), Kalsiyumklorür ($CaCl_2$) yer almaktadır. Her koagülant için, maksimum çökeltmenin gözlemlendiği pH değerinin belirlenmesi gerekmektedir. Kimyasal çöktürme işleminin verimi büyük oranda çökeltme verimine bağlı olduğundan, yumaklaştırma yardımcısı olarak polielektrolit uygulaması yaygındır. Tekstil atıksularında uygulanan konvansiyonel artıma yöntemleri içerisinde kimyasal çöktürme, atıksulardan rengin giderilmesi açısından ilk sıralarda yer almaktadır. Kimyasal çöktürme prosesi yolu ile dispers ve vat boyalar gibi çözünmüş olmayan boyaların neden olduğu renk kolaylıkla

uzaklaştırılmaktadır. Reaktif boyalar ve bazı asidik boyarın flokülasyonu ancak %20 arıtım verimi ile gerçekleştiği için yeterli renk giderimine ulaşamamaktadır [Gouvêa et al., 2000].

Bu yöntemin dezavantajı, sistemin inşaat ve kurulum aşamasından ziyade; floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi için ortaya çıkan işletme masraflarının yüksek olmasıdır.

2.3.3.3. Elektrokimyasal Prosesler

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 artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur [Ihara et al, 2004]. Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çok yönlü bir arıtım prosesi olmasından dolayı atıksu arıtımında oldukça dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi).

Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir [Naumczyk et al, 1996]. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

2.3.3.4. Fotokimyasal Yöntem

Boya molekülleri bu yöntemle H_2O_2 ve UV radyasyonu ile birlikte CO_2 ve H_2O 'ya dönüşür. Fenton prosesi, tekstil atıksularının OH. Radikalleriyle renklerinin ve organik madde içeriklerinin giderilmesinde giderek artan ölçüde kullanılan bir arıtım prosesidir. Bu yöntem ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 3'de yer almaktadır.

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Doğal çevre şartlarında bozunmadan kalabilen toksik organik maddelerin bir takım kimyasal işlemlerden geçirilerek arıtılabilir atık haline dönüştürülmesini sağlamak ve aynı zamanda ekolojik dengenin zarar görmesini engellemek adına özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların artımında yaklaşık 20 yıldır etkin rol oynayan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) arıtmada oldukça agresif ve reaktif bir yapıya sahip olduğu bilinen, sulu ortamda reaksiyona girdiği organik ve inorganik maddelere karşı güçlü bir oksidan olan [Legrini et al, 1993]- hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\cdot$) üretilmesi prensibine dayalıdır. Diğer bir ifade ile suda bulunan kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır. Genel olarak amacı; kirletici maddeyi gidermek ve oksidasyon yan ürünlerinin de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir formlara dönüştürmektedir. Özellikle de biyolojik olarak giderilemeyen (refrakter) bileşiklerin tamamen mineralizasyonunu sağlayarak CO_2 ve H_2O gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürmektedir. Bundan dolayı atıksu artımında bir çok organik bileşiğin (aromatik halkalı bileşikler, sentetik polimerler, birçok kompleks oluşturucular, klorlanmış organik çözücüler, fenol ve difenil türevleri gibi) gideriminde uygulanabilmektedir.

Yüksek KOİ değerine sahip atıksularda maliyetli olmasından dolayı genellikle düşük KOİ değerine sahip ($\leq 5000 \text{ mg/l}$) atıksular uygulanması tercih edilmektedir [Andreozzi, et al, 1999].

İOP proseslerine örnek olarak; ıslak hava oksidasyonu, süper kritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, O_3 ile oksidasyon, Fenton ve Fenton-benzeri reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon, UV ışınının birlikte kullanımıyla oksidasyon verilebilir [Irmak, 2000].

Tablo 3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri [Zollinger, 1991]

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
H_2O_2/Fe^{+2}	Fenton
H_2O_2/Fe^{+3}	Fenton-benzeri
$H_2O_2/UV, UV/H_2O_2/Fe^{+2}$	Foto- Fenton
$UV/H_2O_2/Fe^{+3}$	Foto-Fenton-benzeri
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	

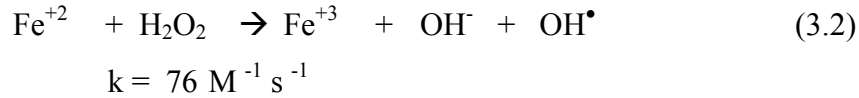
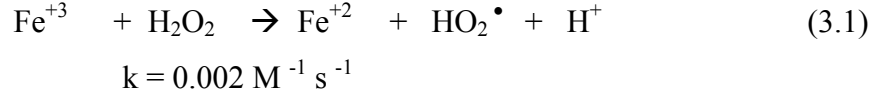
İleri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularında özellikle renk, KOİ ve TOK gideriminde kullanılmıştır. Kullanılan proseslerden bazıları; Fenton (H_2O_2/Fe^{+2}), Fenton-benzeri (H_2O_2/Fe^{+3}), Foto-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{+2}$), ile ile fotokatalitik oksidasyon prosesleri uygulamalarıdır [Lin and Lai, 2000; Chen et al 2003].

İOP' lerin diğer başlıca uygulama alanları; içme suyu arıtımı (dezenfeksiyon), endüstriyel atıksu arıtımı (kısmi oksidasyon), biyolojik olarak ayrışmayan/zor ayrışan bileşiklerin oksidasyonu, toksik kirleticilerin arıtımı, atık suyun yeniden kullanımı için ileri arıtma, proses suyu arıtımı, aktif çamur minimizasyonu, kimyasal/biyokimyasal üretim prosesleri ve ultra saflıkta su üretimi sayılabilir [Parsons, 2004].

İOP proseslerinden biri olan fotokatalitik oksidasyon prosesi; doğal güneş ışığından ya da bir UV lambasından sağlanan UV ışınları ile oksijen ve fotokatalizörden oluşan sistemin kimyasal reaksiyon sonucunda organik/inorganiklerin parçalanıp yok edilmesi işlemidir.

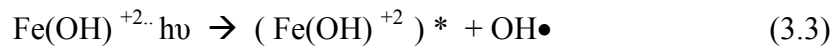
Organik maddenin oksidasyonu için Fe^{+2} / H_2O_2 (fenton reaktanı) ve Fe^{+3} / H_2O_2 (Fenton-benzeri reaktan) proseslerinden yararlanabileceği ispatlanmıştır [Ghiselli et al, 2004]. Ancak Fe^{+3} 'ün H_2O_2 'e karşı reaksiyon ilgisinin düşük olması, organik maddenin ilk bozunma hızının, Fe^{+2} / H_2O_2 'e göre çok yavaş olmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda ışıksız ve sudan başka kompleks oluşturan ligandların

bulunmadığı ortamda H_2O_2 ayrışması sonucu $HO_2\bullet$ (hidroperoksil) ve $OH\bullet$ radikalleri oluşmaktadır [Barbara, 2002].



Fe^{+2} / H_2O_2 ve Fe^{+3} / H_2O_2 reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanmaz. Kullanılan H_2O_2 miktarına göre % 40- 60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir [Ghiselli et al, 2004]. Bununla birlikte H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir. Ancak toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir [Ana et al, 2004].

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. $Fe^{+2} / H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton) ve $Fe^{+3} / H_2O_2 + UV$ (Foto-Fenton–benzeri) reaktanları ile organik kirleticilerin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede artırılabilir. UV ışığının proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir [Antonio, et al, 2004]. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle (3.3) no'lu reaksiyonda görüldüğü gibi daha fazla $OH\bullet$ radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{+2} 'ye indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{+3} 'ye yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az Fe^{+2} / Fe^{+3} iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır [MingCuhn et al, 2004].



İleri oksidasyon yöntemleri, verimli olmaları, seçici olmamaları, geniş kullanım alanına sahip olmaları, kirleticilerin yüksek hızda oksidasyonu ve su kalitesindeki salınımlara karşı esnek olması gibi avantajlara sahiptir. Aynı zamanda

mikro kirlilik içeren çözeltide; su gazlarının içindeki iz kirleticilere dahi başlangıç noktasında maddelere tesir edebilmektedir. Ancak; yüksek enerji ihtiyacının ve yüksek işletme maliyetinin olması, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi gibi durumlar sistemin dezavantajları olarak sayılmaktadır [Herrmann, 1999].

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. Aynı zamanda temas süresi, ışınlanma şartı da verimi etkileyen diğer önemli fiziksel etmenlerdir [Herrmann, 1999].

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

3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

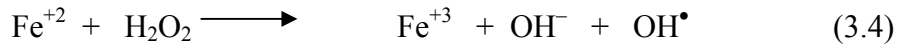
Atıksudan organik kirleticilerin uzaklaştırılması ozon veya hidrojen peroksit gibi oksitleyicileri kullanarak çözünmüş karbonlu türleri yakacak bazı oksidasyon proseslerini gerektirir [Kuhn et al, 1989].

O_3 /UV ışık enerjisini kullanmada H_2O_2 /UV'den daha etkili olmasına ve miktar olarak aynı H_2O_2 'yi vermesine rağmen sadece fotolizleşmiş ozonun %5'i $OH\bullet$ radikallerine dönüşür. UV ışığını soğuracak organik maddelerin bulunduğu çözeltide çok fazla miktar kullanmadıkça H_2O_2 verimsiz olur. O_3/HO_2^- için $OH\bullet$ oluşumu ise alkali ortamda asidik ortamdaki daha etkilidir. $pH_s > 7$ 'de $OH\bullet$ radikalleri üretimi konusunda O_3/H_2O_2 /karanlık'a göre O_3 /UV kullanımının avantajları 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 [Legrini et. al., 1993]. Dolayısıyla çözelti pH değerlerinin 6'nın altında olması tercih edilir. Burada $CO_3^{\bullet-}$ ve $OH\bullet$ radikalleri birlikte çalışır, daha sonra radikal yükseltgen türler için baskındır.

Homojen fazda üretilen OH• radikallerinin daha etkili sistemi kuantum veriminin ϕ_{254} , 0.50 olduğu H_2O_2/UV 'dir. H_2O_2/UV 'den OH• radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH'a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır [Serpone and Kirk, 1991].

3.1.1. Fenton Prosesleri

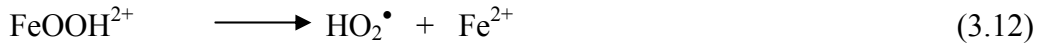
Fenton prosesi biyolojik parçalanabilirliğin artırılması, toksisitenin azaltılması, koku ve renk gideriminde etkili olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem asidik koşullarda $FeSO_4$ ve H_2O_2 'nin birbiriyle reaksiyonuna girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerin oluşturulması esasına dayanmaktadır [Perkins et al,1996].



Reaksiyonu etkileyen iki önemli faktör; hidrojen peroksit dozu ve demir konsantrasyonu. Demir konsantrasyonu reaksiyon kinetiği açısından önemli bir parametredir ancak hidrojen peroksit dozu da daha iyi bir oksidasyon verimi sağlanması açısından önemlidir [Chamarro et al,2001].

Fenton prosesi OH• radikallerinin üretildiği basit bir yöntemdir. Toksik olmayan elementin ve hidrojen peroksidin eldesi kolay ve çevre açısından güvenilirdir. Sistem davranışı ancak bir reaksiyon zinciri modeli ile bütünüyle açıklanabilir [Joseph et al, 2006].





4 ana bölümden oluşan Fenton oksidasyon prosesinde işlemler sırasıyla; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-koagülasyon ve çöktürmedir. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. Reaksiyon boyunca Fe^{+3} iyonu oluşturulur. Bu serbest demir iyonu atıksudaki boya moleküllerini koagüle ederek çöktürür [Akyol ve ark. 2004].

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı etkin pH çalışma aralığının sınırlı oluşu ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi ile çamur oluşması. Bu çamurun arıtılması gerekliliği ve buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması prosesin tek başına uygulanamaz olduğunun bir göstergesidir [Serpone and Kirk].

3.2. UV Işını ile Bağıntılı Sistemler

3.2.1. Ultraviyole (UV) Nedir ?

Güneş elektromanyetik dalga uzunluğunda geniş bir enerji spektrumunu yayar. Güneş ışınları kolay anlaşılabilir olması için kabaca, kızıl ötesi ışınlar (infrared-IR), gözle görülen ışınlar ve morötesi (ultra viyole) (UV) ışınlar olarak sınıflandırılır [Bahnemann, 2004].

UV radyasyonu, elektromanyetik spektrumun X ışınları ve görülebilen radyasyon arasında yer alan kısmıdır. Biyolojik amaçlar için 200nm'den, 400nm'ye kadar dalga boylarına UV denilebilir [Şekerci ve Çerezci, 1997]. Dalga boyu aralığı; sıvı ya da gaz fazındaki organik ve inorganik moleküllerin adsorplama kapasitesiyle tanımlanmaktadır [De et al, 1999]. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı UV bölgesini üç kısma ayırmaktadır [<http://www.cie.co.at>].

Tüm fotonların dalga boyu sınırları Tablo 3.2' den de görüleceği üzere spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür [Bolton, 2001].

1.Tablo 3.2. Fotokimyasal Spektral Sınırlar [Bolton, 2001]

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/Einstein)
Yakın infrared	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür ışık	400-700	14286-25000	171-299
Ultraviyole			
UV-A	315-400	25000-31746	299-380
UV-B	280-315	31746-35714	380-427
UV-C	200-280	35714-50000	427-598
Vakum-UV (VUV)	100-200	50000-100000	598-1196

UV-A Işını: UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-A ışınları atmosfer tarafından tutulmamakta, camdan geçebilmektedir. Endüstride genellikle ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır.

UV-B Işını: Hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışınlardır. UV-A'dan yaklaşık 1000 kez daha güçlüdür. Biyolojik olarak zararlı olan UV-B radyasyonu stratosferik ozonun konsantrasyonuna bağlı olarak yer yüzeyine ulaşmaktadır. UV-B'yi absorbe ederek yer yüzeyine ulaşmasını engelleyen sadece stratosferik ozon değildir. UV ışınlarının büyük bir kısmı da bulutlar tarafından absorbe edilmektedir. Atmosferik kirlilik, UV ışınlarına maruz kalmayı yerel ve küresel olarak etkileyebilmektedir. Endüstride ışıklandırma sistemlerinde ve solaryum lambalarında kullanılmaktadır.

UV-C Işını: Dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Güneş kaynaklı UV-C ışınları ozon tabakası tarafından filtre edilir ya da atmosferdeki gazlar tarafından tutulmaktadır. Bu yüzden ancak elektronik endüstriyel işlemler sonucunda elektrik enerjisi kullanılarak üretilmektedir. Dezenfeksiyon için gerekli ışığın dalga boyu (254nm) bu banttadır. 254nm dalga boylu ultraviyole ışığını veren UV lambaları üretilmektedir.

3.2.3. Madde ile UV/Vis Işımanın Etkileşimi

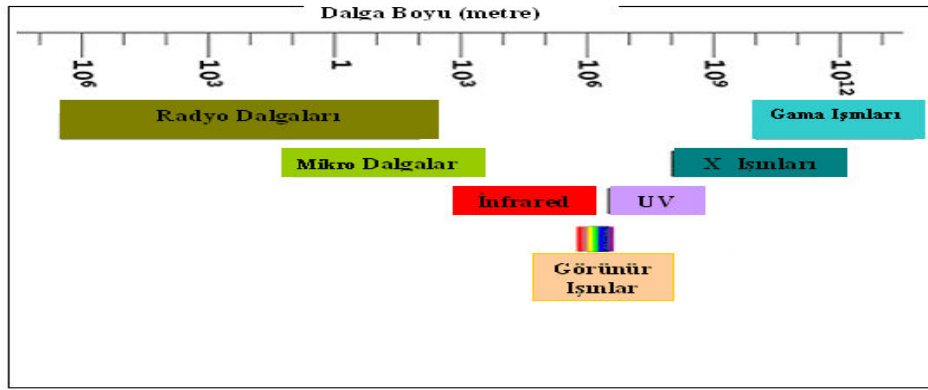
UV/Vis ışımayla maddenin etkileşimi atom ya da molekülün elektron orbital kabuğunu ilgilendiren bir sonuçtur. Bu durum şöyle açıklanmaktadır; atomun ya da molekülün kendi yörüngesinde hareket eden elektron (e) ışımanın etkisiyle kendi yörüngesini terk edecek kadar bir enerji kazanır. Bu enerjisiyle birlikte molekül orbital kuramına göre elektron(e) bir üst kademeye (karşıt bağ orbitali) geçerek atomun ya da molekülün aktif hale yani radikal hale gelmesini sağlamış olmaktadır [Chu et al, 2004]. Sonuçta karşıt bağ orbitaline geçmiş olan elektron (e) belli bir süre sonra ışıma yaparak eski yerine geri dönecektir. Dönerken aldığı enerjiyi geri yayar bu enerjiye elektro magnetik dalga denmektedir [Raquel et al, 2002]. Bu gerçek UV/Vis ışımanın kullanmasını sağlamıştır. Elektro magnetik ışıma foton akımı olarak düşünülebilmektedir [Hamlin et al, 1999].

Fotokimyasal

Fotofiziksel proseslerin sonucu → molekül oluşur.

Fotobiyolojik

VUV spektroskopik ölçümü 200nm'e denk gelmektedir. Gaz formundaki moleküller bu nm de ışımayı absorplayamazlar fakat çözeltideki organik moleküller tarafından VUV ışıması absorplanır ve bu organik maddeler için seçicidir [Stockwald, 1991]. UVC ışımasını absorplayan organizmadaki hücreler ciddi mutasyona uğrar ya da ölmektedir. UVC bakterilerin, mikroorganizmaların, virüslerin yaşamsal faaliyetlerini engellediğinden dezenfeksiyon için kullanılır [Metzger and Falkenstein, 2001]. Oksijen ve ozonun absorplama etkisiyle UVC ve VUV ışıması yeryüzüne ulaşmaz, UVB ve UVA ışıması yeryüzüne ulaşmaktadır ve bu ışınlar kansere, güneş yanıklarına sebep olmaktadır. ViS bölge ise fotosentezin biyolojik yaşamın gerçekleştiği bölgedir. Atomlar kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak molekülleri oluşturmaktadırlar. Poliatomik moleküllerde; kimyasal bağlarla atomlarının birleşmesinden kütle merkezi oluşturulur, bu kütle merkezinin titreşim hareketleriyle IR absorplaması olmaktadır [Bolton, 1999]. Bu şekilde zararlı ışınlar absorblanmış olur.



Şekil.3.1.Elektromanyetik Spektrum

Tablo 3.3. Fotokimyasal Olarak 400nm Dalga Boyunun Aşağısına Dağılan Dalga Boyuyla İlişkili Bağlı Spektral Dağılımı [VanLoon and Duffy, 2000].

Dalga boyu aralığı	$E_{ex}=1367W m^{-2}$ uyan bağlı değerler
315-400(UV-A)	7%
280-315(UV-B)	1.5 %
< 280	0.5%

Ortalama yeryüzüne ulaşan ışıma: güneş emisyonunun toplam dalga boyunda dağılan E_{ex} 'in üzerindeki yayılımının bir parçasına uymaktadır. Bu değer uydu içindeki cihazlardan geçerek radyolojik olarak tanımlanabilir. Buna solar sabitte denir, kaynakla arasındaki mesafe ve yayılım arasındaki ilişkiye bağlı olarak tanımlanır kare kuralına bağlı olarak hesaplanmaktadır [Kaase et al,1992].

3.2.3. UV ile Oksidasyon, Dezenfeksiyon

Ekosistemde faydalı ekolojik yaşam dönüşümünü olumsuz etkileyen, kirletici dediğimiz etkenler yer almaktadır. Bu kirleticiler inorganik olabildiği gibi organik de olabilmektedir. Organik kirleticilerin başında POP (Persistent Organik Pollutant- Dirençli Organik Kirleticiler) gelmektedir. UNEP (United Nations Environment Programs) 'in almış olduğu bir karar doğrultusunda yayınlanan bir tabloda kullanılması yasak olan POP lar listelenmiştir. Bunlardan bir kısmı; klorlu organik bileşikler, DDT, PCB, poly dibenzo-p-dioxins (PCDD), (PCDF) –poly chlorinated dibenzofurans vs [Fung et al, 1998]. Bu maddeler kalıcı, zehirli ve yarı uçucu bileşikler olarak adlandırılır. Bu bileşikler pestisitlerde, böcek öldürücülerde

kullanılır ancak sonra besin zinciri yolu ile insanlara ve hayvanlara ulaşır. Bu durum kirliliğin yol açmış olduğu tahribatın boyutunu artırır. Bu durumun önlenmesi için POP bileşiklerinin parçanması ve bu sayede zehirlilik etkisinin ortadan kaldırılması gerekir. UV ışınımının bu bileşikleri parçalama özelliği bulunmaktadır. Parçalanmanın tam gerçekleşmesi için yardımcı oksidasyon ürünlerine ihtiyaç duyulur. Bu durumda fotokatalitik parçanma işlemi gerçekleşmiş olur [Alaton ve Gürses, 2004].

UV dezenfeksiyon metodu istenmeyen mikroorganizmaların DNA'sına zarar vererek, yok edilmesi prensibine dayanır [Burrows et al,2002]. UV dezenfeksiyonu mikrokirlilik düzeyindeki pestisitleri ve benzer bileşikleri parçalar. İçme suyu ve havuz sularının temizlenmesinde, grisu olarak adlandırılan atıksu, tuvalet suyu, bulaşık suyu uygun bir sistemle toplanıp arıtılmasında ve yıkama işlemleri gibi durumlarda en çok kullanılan ve en etkili olan bir yöntemdir.

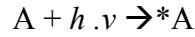
Farmaküler proseslerdeki kullanılan sular için UV dezenfeksiyonu, UV zehirsizlendirme ve UV saflaştırma işlemleri uygulanabilir. Fotokimyasal teknoloji; dezenfeksiyonunun yanı sıra havadaki, buhardaki, kirlilik partiküllerinin temizlenmesinde de etkilidir.

3.2.4. Fotokimya ve Fotokimyasal Olaylar

Fotobilim nesnelerin spektrumlarıyla olan ilişkisini kapsayan bir bilim olmakla birlikte birçok alt dallara ayrılmıştır bunlar arasında fotokimya, fotofizik, fotobiyoloji, foto ilaç bulunmaktadır. Fotokimya nesnenin karakteristiği UV ışımaya olan etkileşiminin değişimlerini yorumlayan bir bilim dalıdır, 10^{-7} - 10^{-6} m dalga boyu aralığındaki ışınların neden olduğu kimyasal olayları inceler [Scandola and Balzani, 1988].

Fotokimyasal değişim, moleküller içindeki bağların gerçekten koparılmasına veya esas itibariyle bağların gevşetilmesine neden olur. Işık madde üzerine farklı şekillerde etki edebilir. Madde ile ışığın etkileşme olayı kırılma, yansımaya, dağılma ve absorplama şeklinde olur. Kırılma, yansımaya ve dağılma etkileşimlerinde ışının

enerjisi korunur ve moleküllere aktarılmaz. Absorplama olarak ise ışının enerjisi moleküllere aktarılır. Moleküllerle ışığın etkileşimi genellikle bir fotonla bir molekülün etkileşimi şeklindedir. Bu etkileşim, genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir [Herrmann, 2000].



Burada, A temel enerji seviyesindeki molekülü, $h.\nu$ absorplanan fotonu ve ${}^*A$ uyarılmış molekülü gösterir. Bir molekül temel elektronik seviyeden uyarılmış seviyeye $h.\nu$ foton enerjisini alarak geçer. Bu enerjiye temel hal ile uyarılmış hal arasındaki boşluk (geçiş) enerjisi denir. Bu boşluk enerjisi, genellikle organik ve inorganik moleküller için görünür ve ultraviyole bölgesindeki ışınlarla karşılık gelmektedir. Uyarılan bir molekül 10^{-8} s gibi çok kısa bir süre kaldıktan sonra temel haline döner [Gouvêa et al, 2000].

Fotokimyasal olaylara örnek olarak; bitkilere tarafından CO_2 ve sudan karbonhidratların sentezlenmesi olayı yani fotosentez, moleküllerin ayrışması sonucu oluşan tepkimeler yani fotoliz olayları verilebilir.

Foton, adsorplama, elektron transferi gibi olan olaylar ise foto fizik kısmına girmektedir. UV ışıma ve ışık; fotonların davranışlarına bağlı olarak; özel temizleme ajanı olmasına, elektron taşıyıcı olmasına ve farklı davranışlarına göre sınıflandırılır [Slokar and Marechal, 1998].

Ultraviyole veya görünür bölge ışınlarının kullanıldığı ve sulu ortamda yarı iletken katalizörün kullanıldığı sistemler “Fotokatalitik Sistemler” olarak bilinir. Fotokatalitik sistem 1976 yılında su içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan organik kirleticileri (pestisitler, herbisitler) uzaklaştırmak için öne sürülen bir yöntemdir [Ollis, 1998]. Organik kirleticilerin büyük bir kısmı zehirli maddeler olduğu için yöntem aynı zamanda fotokatalitik detoksifikasyon olarak da isimlendirilir [Manessa et al, 1999]. Fotokatalitik sistemin kullanılmasının sebebi; eğer bir molekül ışığı absorplayamıyorsa veya uyarılmış hali tepkimeye giremeyecek kadar kısa ömürlü ise fotokimyasal prosese aracılık yapması için foto uyarıcı olarak adlandırılan maddelerin varlığına ihtiyaç duyulur. Işın enerjisini

doğrudan alamayan molekül kolay uyarılabilen fotouyarıcı molekülün aldığı enerji ile aktiflenerek tepkimeye girer. Fotouyarıcılar absorplanan ışının etkilerini artırır ve ışın enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümünde etkin rol oynar [Vandevivere et al,1998].

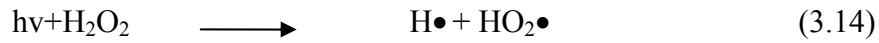
3.2.4.1. H₂O₂ Fotolizi

Kuvvetli bir kimyasal oksidant olan H₂O₂ UV ışını altında parçalandığı zaman ortaya çıkan serbest radikaller daha yüksek enerjili oksidantdır. H₂O₂'nin asidik ve nötral çözeltilerinin ışınlanmasıyla birincil foto ürün olarak Hidroksil radikalleri oluşur. 280nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H₂O₂ içeren kirletici solüsyonunun etkileşimi H₂O₂'nin homolitik ayrılmasına neden olur [Legrini et al, 1993].

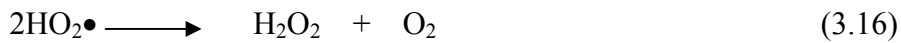
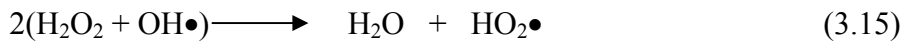
Birincil foto ürün olarak hidroksil radikali



İkincil foto ürün olarak HO₂• oluşabilir.



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



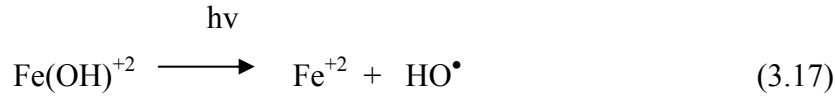
Kuantum verimi 1 olur.

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm'de 18.6 M⁻¹cm⁻¹ olan H₂O₂'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi

küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu 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 et al, 2000].

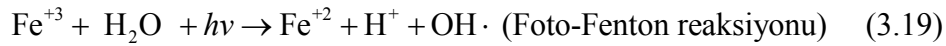
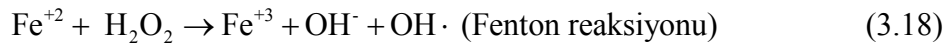
3.2.4.2. Foto - Fenton Prosesleri

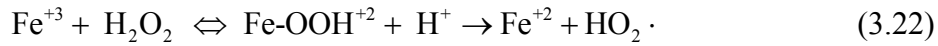
Fenton reaksiyonun oksitleyici gücü, 300nm 'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV-VIS ışınlamasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır.



Fe^{+3} komplekslerinin fotolizi Fe^{+2} 'nin yeniden üretimine ve H_2O_2 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır. Ciddi bir pH kontrolü gerektiren bu prosesin sonucunda oluşan çamurun bertarafı problem teşkil edebilir [Houas et al, 2001].

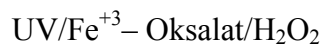
Foto Fenton reaksiyon mekanizması demir ve hidrojen peroksitin $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşturmak üzere inorganik termal ve fotokimyasal reaksiyon adımlarını ve $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin bozunmasını kapsar. Olası reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



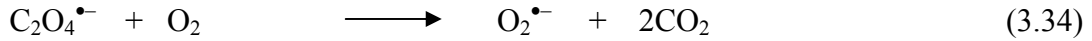
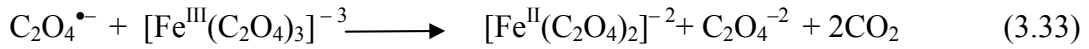
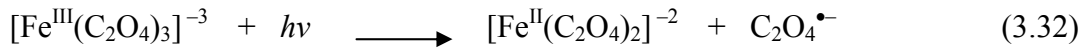


3.2.4.3. Foto-Fenton Proses Çalışmaları

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. 20 ticari boya maddesi üzerinde yapılan bir çalışmada sırasıyla; asidik, reaktif, direkt, katyonik, disperse, fiçı boyası kullanılmıştır. Kimyasal yapılarında azo, triaril metan, heterosiklik, phthalocyaninedir. Boya proseslerinde fenton prosesleriyle %87, % 100'e varan renk giderim verimi sağlanmaktadır [Bandara, et al., 1996].



UV-VIS/Demiroksalat/ H_2O_2 sisteminin organik kirletici degradasyon veriminin Foto-fenton proseslerinden daha yüksek olduğu ispatlanmıştır [Daneshvar, et al. 2005]. Bu reaksiyon zinciri aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



Demiroksalat, Fe^{+3} – polikarboksilat komplekslerinin en eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması ile karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe^{+2} veya sürekli Fenton reaktifi sağlayan H_2O_2 'li bileşik içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Bu prosesin diğer proseslere göre veriminin yüksek olması şu verilerle açıklanabilir:

- ❖ Demiroksalat, UV–VIS ışımasını daha etkili bir şekilde kullanırken geniş dalga boyu (200 – 400nm) aralığı üzerinde absorbe eder.
- ❖ Işıma alanı üzerinde Fe^{+2} oluşumunun kuantum verimi 1.0 – 1.2 iken foto – Fenton prosesi ile Fe^{+2} 'nin ışıması 313nm'de 0.14'den 360nm'de 0.017'ye kadar azalır [De et al., 1999].
- ❖ Verimler arasındaki belirgin fark H_2O_2 gibi aynı UV aralığında kuvvetli bir şekilde absorbe edildiği birinci oksidasyon safhasında hidroksi türevlerini üreten aromatik kirleticileri ve esas moleküllerin çok yavaş oranda yok edilmesine yol açan Fe^{+3} içeren atıksularda görülmektedir [Daneshvar et al., 2005].

Ozon/ H_2O_2 Prosesi

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girer. Hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO_2^- moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Bu prosesin kısaltılmış tam reaksiyonu ise;



şeklinde verilebilir [Arslan ve ark. 2000].

Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda bile HO_2^- iyonları başlangıç ozon parçalanması ve hidroksil radikallerinin oluşumunda çok etkilidir. Ozon tarafından tüketilen HO_2^- iyonları (3.36) denkleminde göre değişen kimyasal denge sonucunda tekrar üretilir. Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H_2O_2 , HO_2^- iyonlarına ayrışır. Bunun sonucunda, ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. Daha sonra, hidroksil radikalleri oluşur, bu durumu radikal zincir reaksiyonlarının yayılması ve yüksek pH koşullarındaki ozonlamada meydana gelen benzer mekanizmalarla kirleticilerin oksidasyonu takip eder [Zhou and Smith, 2002].

Ozon/UV Prosesi

O_3/UV prosesi, ozon moleküllerini aktive etmek için UV fotonlarının kullanımı ile gerçekleşir. Bu proses sonucunda hidroksil radikalleri meydana gelir [Zhou and Smith, 2002]. Ozon moleküllerinin absorpsiyonu 253.7nm dalga boyunda maksimumdur. Bundan dolayı ışık kaynağı olarak genellikle kuvars bir kolla sarılmış orta basınçlı civa lambalar kullanılır. Bu lambalar 200-280nm dalga boyunda ultraviyole ışık üretirler. Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur ya da ozon UV radyasyonuyla reaksiyona girerek $\text{OH}^\bullet$ radikalinin oluşumunu sağlar.

Bu yolla H_2O_2 üretiminin endüstride kullanılan elektrokimyasal yöntemlere nazaran çok daha az verimli olmaktadır. Ayrıca, O_3/UV prosesinin $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinden çok daha pahalı olması beklenmelidir [Zhou and Smith, 2002].

Ultraviyole teknolojisi ile ozon teknolojisinin kombinasyonu tekstil atık sularının arıtılmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda ultraviyole enerjisi, hidrojen peroksit veya klorlu bileşiklerin oluşumunda katalizör olarak görev de alabilmektedir. O₃/UV teknolojisi ile, boyarmaddelerin parçalanması sonucu tekstil atık sularının rengi giderilebilmekte, organik birçok kirlilik yok edilebilmektedir [Kabayev and Kazakeviciute, 2005].

3.3. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

3.3.1 Heterojen Fotokatalizin Prensipleri

UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin varlığında kirleticilerin degradasyonu, birçok organik kirletici ve toksik maddenin gideriminde kullanılan etkin bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemin en aktif yükseltgenleridir [Meshko et al, 2001].

Heterojen fotokatalizi hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, O₂¹⁸ – O₂¹⁶ ve döteryum – alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksikliğini giderme, gazlı kirletici giderimi vs. reaksiyonların büyük değişikliğini içeren bir düzendir. Heterojen fotokataliz gaz faz, saf organik sıvı fazlar veya sulu çözeltiler gibi değişik ortamlarda uygulanabilir. Klasik heterojen katalizde ise bütün proses beş bağımsız aşamaya ayrılabilir [Wang, 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

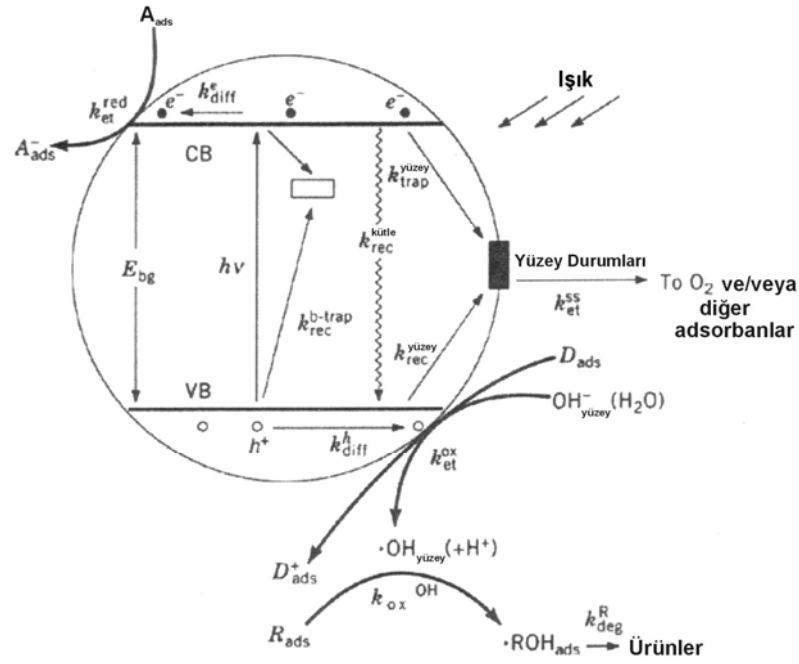
Fotokatalitik reaksiyon adsorbe edilmiş fazda meydana gelir. Bant boşluğundan daha yüksek enerjinin ışığıyla aydınlandığı zaman elektronlar ve delikler yarı iletken

olarak oluşur ve başlangıç kimyasal reaksiyonlarının yeteneğiyle olur [Kim and Vogelpohl, 1998].

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

Bir takım elektronik ve fotokimyasal prosesler yarı iletkenin bant delik uyarılmasını takip ederek oluşur. Şekil 3.2 fotokimyasal ve fotofiziksel olayların sırasını ve çözeltiyle temasta SC partikülünün yüzeyinde oluşabilen olası redoks reaksiyonlarını göstermektedir. Yarı iletkenin band deliğine (E_{bg}) eşit veya daha büyük ışık enerjisinin absorpsiyonu 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, 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 3.2 Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} Oranlarında Redüksiyona (A_{ads}) ve Oksidasyona (D_{ads}) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin A_{ads} ve D_{ads} Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler.

İndis et=elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin k^{OH} . İndisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir. E_{bg} =band delik enerjisi; CB ve VB sırasıyla yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir [Bektas ve Kara, 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, et al. 2004].

3.3.2. Fenton ve Fenton Benzeri Heterojen ve Homojen Foto Oksidasyon Proseslerine Dair Çeşitli Çalışmalar

Literatürde farklı katalizör tiplerinin ve UV dalga boylarının tekstil atıksuyunda renk, KOİ ve azo boyar madde giderimlerine dair çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda yer almaktadır.

Keser (2009), yapmış olduğu çalışmada, tekstil endustrisinde kullanılan Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R boya çözeltisinin iki farklı UV-A dalga boyunda ve karşılaştırmalı olarak UV-C dalga boyunda Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları ile modifiye edilmiş beydellit minerali varlığında heterojen foto Fenton oksidasyonunda renk giderim verimlerini incelemiştir. Homojen foto Fenton prosesi ile verim karşılaştırması yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda boya konsantrasyonu 50 mg/L, katalizör konsantrasyonu 1 g/L, hidrojen peroksit(H_2O_2) konsantrasyonu 15 mmol, sıcaklık 35 °C, pH çözeltinin başlangıç pH ı olan 5.2 olarak alınmış ve Fe^{+2} yüklü beydellit'in Fe^{+3} yüklü Beydellit'e göre daha iyi renk giderim performansı gösterdiği görülmüş, homojen prosesler ile karşılaştırıldığında ise Fe^{+2} yüklü Beydellit'in homojen prosesler kadar iyi verim verdiği görülmüştür.

Kuşkavuran (2005), Reaktif Black5(RB5)'in fotokatalitik degradasyonu üzerinde pH etkisini incelemek adına 4 farklı pH (pH;3, 5, 7, 9) değeri kullanarak bir çalışma yapmışlardır. RB5'in konsantrasyonunun 40 mgL⁻¹ ve ışın kaynağının 254 nm (UVP-CPQ-7871) olduğu çalışmada pH'nın artmasıyla dekolarizasyon oranının azaldığı tespit edilmiştir. İlk 20 dakika içerisinde RB5'in tamamının bozulması pH 3'te başarılmıştır.

Sörensen ve Frimmel (1997) doğal sularda mevcut olan ve UV ışını ile etkileşimi sonucunda $\text{OH}^\bullet$ radikalleri oluşturan nitrat iyonlarının, UV/ H_2O_2 sistemiyle bozunmasını incelemişlerdir. Nitrat konsantrasyonu arttıkça, UV/ H_2O_2 işleminde mikro kirleticilerin parçalanma hızı azalmıştır. H_2O_2 varlığında nitrat iyonu iç filtre gibi davranmakta ve fotoreaktördeki UV ışığının şiddetini azaltmaktadır. Sadece UV kullanılarak yapılan bozulmalar nitrat ile zenginleştirilerek bozunma hızı arttırılmıştır. 222 nm ve 254 nm’ de ışınlama ile yapılan bozunma deneyleri karşılaştırıldığında nitrat iyonunun kısa dalga boyunda daha çok UV ışığı absorpladığından bozunmasının daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak nitratın UV ile ışınlaması sonucunda nitrit ve peroksinitrit oluştuğu gözlemlenmiştir ve bu iyonların varlığının işlemlerde problemlere neden olabileceği bildirilmiştir.

Tekstil atıksularında UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ve UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ yöntemleriyle kirlilik gideriminin incelendiği bir çalışmada [Garcia et. al.,2007]. Organik kirliliklerin gideriminde en etkili yöntemin TiO_2 ve H_2O_2 ’nin birlikte bulunduğu UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ yöntem olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda fenton reaksiyonlarının daha yavaş ve karmaşık kinetikler ortaya koyduğu gözlenmiş, renk ve KOİ giderim verimlerinin en yüksekten en düşüğe doğru elde edildiği yöntemler, UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ > UV/ $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ > UV/ TiO_2 > UV/ H_2O_2 şeklinde sıralanmıştır.

Gürsoy ve ark.,(2007) çalışmasında, bir krom kompleks disazo boyar madde (Asit Mavi 193) sentez atık suyunun Fenton prosesi ile ileri oksidasyonu incelenmiştir. Bu amaçla atık su, farklı demir(II) katalizör, hidrojen peroksit oksidan ve KOİ değerlerinde, renk, KOİ ve TOK giderim verimlerine göre optimize edilmiştir. Gerek renk gerekse organik karbon giderimi verimleri açısından en uygun arıtma koşulları, 245 mg/L KOİ için pH = 3’te, Fe^{+2} = 3 mM; H_2O_2 = 25 mM ve arıtma süresi ise 10 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında, sırası ile %96 renk, %82 KOİ ve %51 TOK giderimleri elde edilmiştir.

Diler (2010), çalışmasında sırasıyla üç, dört ve beş aromatik halkaya sahip MG, RB5 ve RR198 boyar maddelerinin foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile uzaklaştırılmasını incelemiştir. Her bir boyar maddenin en etkin parçalandığı pH araştırılmış, buna göre; MG’nin anataz sisteminde pH 7 de, rutil sisteminde pH 3’de

ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 3'te en etkin parçalanmaların olduğu tespit edilmiştir. RB5 için ise anataz sisteminde pH 3'te, rutil sisteminde pH 7'de ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 10'da en etkin parçalanmaların olduğu tespit edilmiştir. RR198 için anataz sisteminde pH 3'te, rutil sisteminde pH 3'te ve fotokatalizör olarak ZnO'nun kullanıldığı sistemde ise pH 10'da en etkin parçalanmaların olduğu sonuç olarak kullanılan boyaların Foto-Katalitik oksidasyonunun Langmuir–Hinshelwood (L–H) kinetik modeline başarıyla uygulandığı tespit edilmiştir.

Bali et al., (2004) 16 W'lık düşük basınçlı civa buhar lambasının kullanıldığı fotoreaktörde, UV, UV/H₂O₂ ve UV/H₂O₂/Fe(II) prosesleriyle, boyar maddelerin (C.I. Reactive Black 5, C.I. RB5, C.I. Direct Yellow 12, C.I. DY12, ve C.I. Direct Red 28, C.I. DR28) fotolitik olarak parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Bütün boyar maddeler için UV veya H₂O₂'nin tek başına kullanımında renk giderimi elde edilmezken, UV/H₂O₂ prosesinde ise mineralizasyon düşük, ışınlama süresi yüksek olmuştur. 60 dakikalık ışınlama süresinde, UV/H₂O₂ prosesinde renk giderim verimleri C.I. RB5 için %99 ve DY12 için %98 olarak sağlanmıştır. C.I. DR28 boyası için renk giderimi, 60 dakikalık ışınlama süresinde sadece %40 oranında elde edilirken, 120 dakikalık ışınlama süresinde %70 oranında elde edilmiştir. Rengin tam olarak giderildiği ve mineralizasyonun sağlandığı foto-fenton sisteminde ise ışınlama süresi daha düşüktür. Sisteme Fe(II) ilave edildiğinde, 5 dakikalık ışınlama sonunda C.I. RB5, C.I. DY12 ve C.I. DR28 boyar maddeleri için renk giderme verimleri sırasıyla %98, %88 ve %85 oranında elde edilmiştir. Bu boyar maddeler için max giderme verimleri sırasıyla, 45 dakikada %98, 60 dakikada %100 ve 90 dakikada %98 oranında elde edilmiştir. H₂O₂ ve Fe(II)'nin artan dozlarında mineralizasyon ve renk giderme verimleri artmıştır. Çalışmada incelenen boyar maddelerden C.I. DR28 boyası, C.I. RB5 ve C.I. DY12 boyalarına nazaran fotolitik olarak parçalanmaya daha dayanıklı olduğu tespit edilmiştir.

Yaşar ve ark. (2006), tekstil, süt ve süt ürünleri, şeker ve un endüstrisi atıksularının karışımından oluşan atıksuda KOİ ve renk giderimini ileri oksidasyon prosesleri ile araştırmışlardır. Çalışmada 25 °C sıcaklık ve pH= 8 koşullarında, 10 dakika uygulanan 300 mg/sa dozajındaki ozonlama işlemi ile renkte %100, KOİ'de

%96, UV/H₂O₂ prosesi ile ise renkte %91, KOİ'de %82 oranlarında giderme verimleri elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra uygulanan Fenton prosesi ile 60 dakikada %79 renk, %60 KOİ giderimi sağlanırken, fotofenton prosesinde ise her iki parametre için yaklaşık %100 oranında giderme verimi elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan tüm proseslerin elektrik tüketimleri karşılaştırılmış olup, elektrik enerjisi gereksinimi en düşükten en yükseğe doğru UV/Fe/H₂O₂ < O₃ < UV/H₂O₂ < UV prosesi sırasında elde edilmiştir.

Arslan (2000), boyahane atıksularındaki rengin giderimini Fe(III)-oksalat-Fenton/UV-A [Fe(C₂O₄)₃⁻³/H₂O₂/UV-A] ve TiO₂/UV-A prosesleri ile araştırmış, renk gidermede ferrioksalat-foto-Fenton oksidasyon prosesinin fotokatalitik prostesten üç kat daha hızlı olduğunu ve UV_{280nm} gidermede ise TiO₂/UV-A prosesinin daha iyi olduğunu tespit etmiştir. Bir saatlik arıtma periyodunda, Ferrioksalat-foto-fenton/UV-A ve TiO₂/UV-A prosesi ile sırasıyla %17-23 TOC ve %73-86 UV_{280nm} giderimlerinin yanı sıra tamamen renk giderimi ve kısmi mineralizasyon sağlamış, ayrıca, çalışmada boyahane atıksuları ne kadar seyreltilirse, o kadar hızlı renk giderme oranı elde edileceği sonucuna varılmıştır.

Ekizoğlu (2008), yapmış olduğu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Mono Azo Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisinin Fe⁺³, Fe⁺², Cu⁺², Ce⁺⁴ iyonları ve bu iyonların karışımı ile modifiye edilmiş zeolit minerali varlığında heterojen foto fenton oksidasyonunda renk giderim performansı incelemiştir. 500mL kapasiteli kesikli tip quartz reaktör sistemi kullanılarak üç farklı UV (UV-C, UVA-Blue, UVA-White) dalga boyunda hidrojen peroksit (H₂O₂), UV ve iyon yüklü zeolit parametrelerinin çalışma üzerindeki etkileri ile birlikte maksimum renk giderim verimi elde edilmiştir. En yüksek renk giderim verimi sırasıyla UVC, UVA White, UVA Blue dalga boylarında; Fe⁺³, (Fe⁺³ - Ce⁺⁴), (Fe⁺³ - Cu⁺²), Fe⁺², Ce⁺⁴, Cu⁺² iyonları varlığında elde edilmiştir.

Meriç et al.,(2005) yapmış oldukları çalışmada tekstil atıksuyu çıkış suyunun toksisite, renk ve KOİ açısından giderim verimlerini; koagülasyon-flokülasyon (CF) prosesi ile fenton oksidasyon (FO) ve ozon oksidasyon prosesi ile karşılaştırmışlardır. Her bir prosesin işletim parametreleri genel olarak toksisite

giderimine dayandırılmıştır. Fenton prosesi ile KOİ giderimi %59 giderim verimi ile en yüksek orana sahipken renk giderim verimleri fenton ve ozon prosesinde sırasıyla %89 ve %91 değerinde bulunmuştur. CF prosesi ile renk ve KOİ giderim verimi ise FO prosesi ile benzer orandadır. Ancak sonuç olarak hem FO hem de Ozon prosesi renk, toksisite ve KOİ giderimi açısından CF prosesine göre daha verimli sonuçlar sağladığı bulunmuştur.

Birgül ve ark., (2007) tarafından Bursa ilinde faaliyet gösteren bir tekstil endüstrisinin atık suları üzerinde kimyasal arıtma ve ileri oksidasyon yöntemleri uygulanarak KOİ ve renk giderim verimleri araştırılmıştır. Fabrikanın mevcut atık su arıtma tesisi dengeleme tankından alınan numuneler koagülasyon, Fenton ve ozonlama deneylerine tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalar neticesinde KOİ ve renk parametreleri için en iyi giderim verimleri Fenton prosesi ve ozonlama prosesi ile elde edilmiştir. Fenton prosesinde KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla %52 ve %96 iken, ozonlama prosesinde KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla %51 ve %98 olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında uygulanan proseslerin işletme maliyetleri de incelenmiştir. İşletme ve ilk yatırım maliyetleri de göz önüne alındığında Fenton prosesinin, tekstil atık sularından KOİ ve renk gideriminde uygun bir yöntem olacağı kanısına varılmıştır.

Tekbaş ve ark 2008, reaktif azo boya çözeltisinin heterojen foto-Fenton oksidasyonunu, quartz reaktörde ve yapay UVA ışık kaynağı kullanarak çalışmıştır. Heterojen kataliz olarak demir yüklü zeolit kullanılmıştır. Sıcaklık, pH, H₂O₂ dozu, katalizör miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve ışık şiddeti parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimum parametreler; sıcaklık 35 °C, pH çözeltinin kendi pH'ı 5.2, 15 mmol H₂O₂ , 1 g/L katalizör miktarı bulunmuştur. Katalizörün kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Toplam organik karbon değerleri ve renk giderim analiz sonuçları, mineralizasyon ve homojen foto-Fenton prosesleri ile karşılaştırılmıştır .

4. KATALİZÖRLER

4.1. ZEOLİT

4.1.1. Zeolit Tanımı

“Zeolit” doğal veya yapay, kristal yapılı, sulu alümino silikat bileşiklerine verilen genel isimdir. İlk olarak İsveçli minerolog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Zeolit sözcüğü ise, ısıtıldığında kristallerinin yapısında bulunan suyun neden olduğu köpürmeden dolayı Yunanca "Kaynayan Taş" anlamına gelmektedir [Gottardi ve Gali,1985].

Zeolitler son çeyrek asırda önem kazanmışlardır fakat zeolitlerin kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanır. Özellikle zeolit içeren tüfler hafif, dayanıklı ve kolaylıkla kesilip işlenebilir olduklarından Romalılar devrinden itibaren yapı taşı olarak kullanılmışlardır. Doğal zeolitler genellikle volkanik camlardan oluştuğundan çok geniş bir alanda meydana gelmektedir.

Zeolit kristalleri iki yüzyıl boyunca yerbilimleri açısından önemi olmayan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour yapmış olduğu zeolitlerin su atma tersinirliğinin incelenmesi ve 1858 yılında E. Erchorn'un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm aluminosilikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır. Bu yanlış tanımlama X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte kristal yapılarının tayin edilmesine kadar sürmüştür.

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme özelliklerinden dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda kullanılmakta olan zeolitlerin, volkanik kayaların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması, bilim adamlarının yapay zeolit üretme metotlarını bulmaya yöneltmiştir.

4.1.2. Zeolitin Yapısı

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanır.

Genel olarak hücre formülü [Bhatia, 1989] ; $Mn_{x/n}^{+} [(AlO_2^-)_x (SiO_2)_y]_z H_2O$

Tipik hücre formülü ise; $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$

M_n^{+} tek değerlikli bir katyondur. Alüminyum iyonlarının iskelet yapısına birleşimi dengeler. Diğer metal katyonları alüminaslikat iskeletinde fazla anyonikleri nötralize eder. y/x oranının değeri zeolit tipine göre değişim gösterir [Bhatia, 1989].

Silikon ile en kolay yer değiştiren element alüminyumdur. Si/Al oranına göre zeolitler 3 gruba ayrılır:

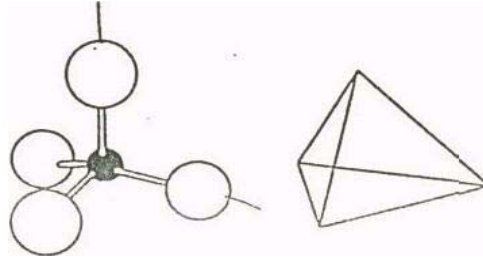
- i) Si/Al oranı 5'ten küçük olanlar,
- ii) Si/Al oranı 5-10 arası olanlar,
- iii) Si/Al oranı 10'dan büyük olanlar.

Zeolitlerin kristal yapıları en küçük yapı birimi olan $[SiO_4]^{4-}$ ve $[AlO_4]^{3-}$ dörtyüzlülerden oluşmaktadır. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinde; ortada Si^{+4} veya Al^{+3} iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunur. Oksijen iyonu -2, silisyum iyonu +4 ve alüminyum iyonu +3 değerliğe sahip olduğundan, silika dörtyüzlüsü ele alındığında silisyum iyonu etrafındaki oksijen iyonlarından ancak -4 değerliğini karşılar. Bu durumda her oksijen iyonunun -1 değerliği kalacağından başka bir silisyum iyonuyla birleşebilir. Birleşme neticesinde zeolit, içinde kanallar bulunan bal peteği veya kafes görünümlü yapıdadır. (Şekil 4.2). Alümina dörtyüzlüsü ele alındığında ise elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşması için fazlalık bir artı yüke ihtiyaç vardır.

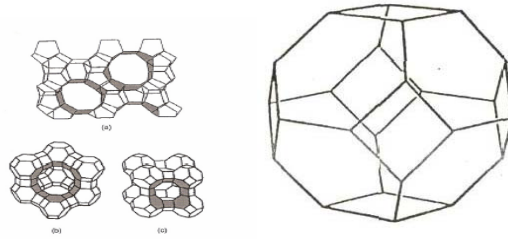
Zeolitlerde çeşitli tabakaların bağlanmaları onların yapılarında pencere denilen gözenekleri meydana getirdiği gibi kanallar sisteminin de oluşmasına sebep olabilir.

Bu boşluk sistemleri bir boyutta olabildiği gibi iki veya üç boyutta da olabilir (Şekil 4.3) .

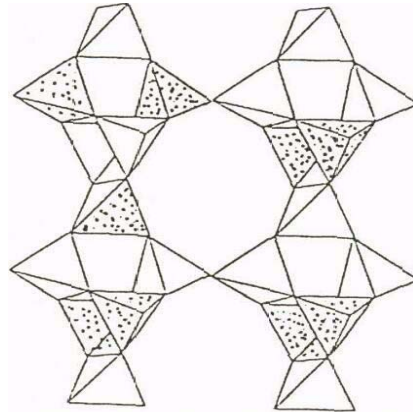
Zeolit yapıları:



Şekil 4.1. SiO_4 veya AlO_4 Dörtyüzlüsü.



Şekil 4.2. Zeolit Morfolojik Kafes Yapısının Görüntüsü [Bhatia, 1989].



Şekil 4.3. Zeolit Yapıyı Oluşturan Dörtyüzlülerin Zincir Bağlanmaları[Dyer, 1988]

Zeolitler, büyük oranda boşluk ve kanal içermekte olup bu boşluk ve kanallarda su molekülleri bulundurulur. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişim olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Dehidrasyon adı

verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Bu çalışmada zeolitin heterojen katalizlenmiş reaksiyonlara yatkınlığı özelliği kullanılmıştır. Heterojen katalizlenmiş bir reaksiyonda şekil seçici katalizörün seçiciliği gözenek büyüklüğüne veya gözenek yapısına bağlıdır. Katalizörün yapısı ne olursa olsun şekil seçici katalizörde gerekli olan, katalizör gözeneklerinde bulunan aktif bölgelerde reaksiyonun gerçekleşmesidir. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygundur. Zeolitteki kanallardan geçebilecek büyüklükteki su (H_2O), amonyak (NH_3), civa buharı (Hg) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Bu sistem, kendi açıklıklarından daha küçük olan moleküllerin geçişini sağlamakta olup, literatürde “moleküler elek” adını almıştır [Kaya ve ark., 2006].

Ayrıca zeolit Na, K, Ca ve Mg gib iyon değiştirme kapasiteleri olan katyonlara sahiptir. Bu katyonlar zeolite yüksek iyon değiştirme kabiliyeti kazandırmakta bu sayede zeolit organik ve inorganik katyonlar ile değişebilme özelliği göstermektedir. [Ames, 1960]. Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi 1,9-2,2 meq/g arasında değişiklik göstermektedir. Yapısal özelliklerine bağlı olarak iyon değiştirme kapasitesi yatağın durumuna bağlı olarak değişir. [Laren and Farquar, 1973].



Şekil 4.4. Doğal Zeolit Görünümü

Tablo 4.1 ‘de zeolitin içerisinde bulunan başlıca oksitler yer almaktadır.

Tablo 4.1. Zeolitin Kimyasal Yapısı [Altan ve ark, 1998]

<i>Başlıca Oksitler(%)</i>	<i>Ham Clinoptilolite(Zeolit)</i>
SiO₂	80.20
Al₂O₃	11.20
FeO	1.79
MgO	0.79
CaO	3.46
Na₂O	0.20
K₂O	2.36

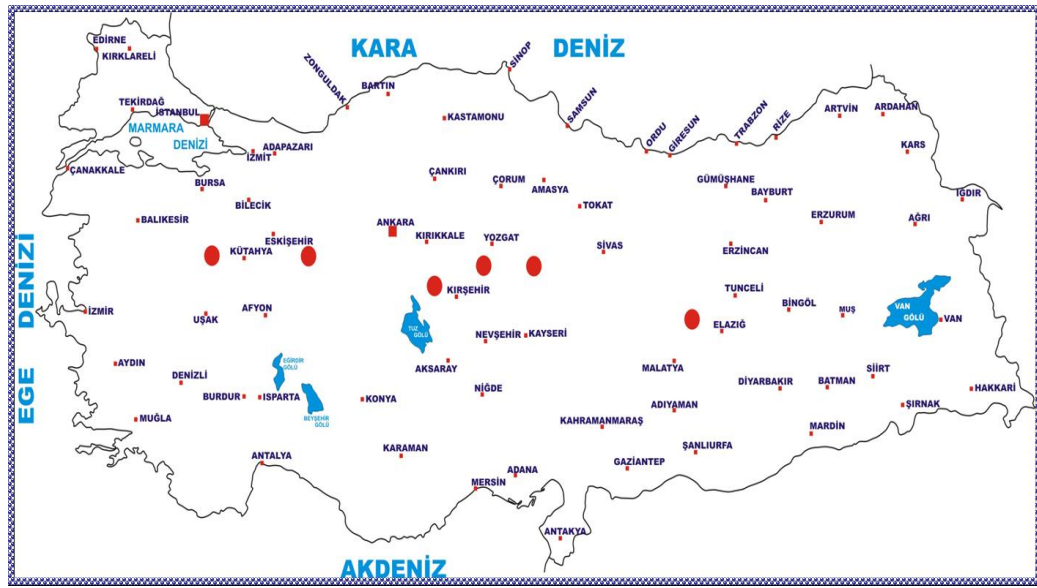
4.1.3. Ülkemizde ve Dünyada Zeolit

Zeolit, dünyada çeşitli ülkelerde 1960’lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlamıştır. Dünya üretiminin yaklaşık % 60’ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G.Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya’dır. Ülkemizde ilk defa 70’li yıllarda ticari bir ürün ve endüstriyel hammadde olarak görülmeye başlanmıştır. Yapılan araştırmalarda belirlenen doğal zeolit minerali sayısı 40 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en bilinenleri; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierite, heulandite, mordenit, stilbit ve filipsittir [Doğan, 2003].

Ülkemizde, 1970’li yıllardan itibaren, özellikle Batı Anadolu ve Trakya’da yapılan çalışmalar ile geniş yayımlı çeşitli zeolit oluşumları ortaya konmuştur [Ayaz, 2004]. Ülkemizde, doğal zeolitlerden en fazla klinoptilolit cevheri olduğu, doğal zeolit rezervinin yaklaşık 50 milyar ton olduğu bildirilmektedir [Esenli ve Özpeker, 1993]. Ülkemizde, sektörde özellikle yüksek kalitedeki zeolit yataklarının bazılarının işletilmeye başlanması en önemli gelişmelerdendir. Türkiye’de doğal

zeolitlerinin pek çoğunun lifsi mineral ve zararlı elementler içermemesi ve kalitesinin yüksekliği her zaman rekabet şansını arttırmaktadır [DPT, 2001].

Şekil 4.5. de verilen Maden Tetkik Arama Enstitüsü'nün hazırladığı haritaya göre zeolit, en çok Balıkesir'in Bigadiç ve Manisa'nın Gördes ilçelerinde bulunmaktadır.



Şekil 4.5. Türkiye'nin Zeolit Haritası [www.mta.gov.tr]

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

4.1.4. Kullanım Alanları

Endüstriyel kullanımı önemli olan zeolit mineralleri bilim adamlarını yapay zeolit üretime üzerine araştırmaya itmiştir. 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan çalışmalarla olumlu sonuçlar alınmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip ilk yapay zeolit kristali üretilmiştir. O zamandan günümüze endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir.

Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorplama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar [Köktürk, 1995].

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, 2004].

Ticari olarak kullanıldığı bilinen beş çeşit zeolit belirlenmiştir. Bunlar: Klinoptilolit, kabazit, mordenit, erionit ve filipsittir [Ataman, 1997].

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir [DPT, 2001].

Kirlilik Kontrolü; Radyoaktif atıkların temizlenmesi, atık suların temizlenmesi, baca gazlarının temizlenmesi, petrol sızıntılarının temizlenmesi oksijen üretimi, çöp deponi alanları gibi alanlarda adsorbsiyon özelliğinden yararlanılarak kirlilik kontrolü sağlanmaya çalışılır.

Enerji; Kömürden enerji eldesi, doğal gazların saflaştırılması, güneş enerjisinden faydalanma, petrol ürünleri üretimi alanlarda yararlanılmaktadır. Petrol rafinasyonunda ise doğal zeolitden katalizör üreterek faydalanılmaktadır.

Tarım ve Hayvancılık; Gübreleme ve toprak hazırlanması, tarımsal mücadele, toprak kirliliğinin kontrolü, besicilik gibi faaliyetlerde doğal zeolitlerden yararlanılmaktadır.

Madencilik ve Metalurji; maden yataklarının aranması ve metalurji alanlarında faydalanılmaktadır.

Diğer Alanlar; Zeolitin bu sınıflandırmanın dışında tutulan kullanım olanakları ise; kâğıt endüstrisi, inşaat, sağlık ve deterjan sektörleri sayılabilmektedir.

4.2. BEYDELLİT

4.2.1. Beydellit Tanımı

Düşük maliyetli, bölgesel olarak temin edilebilir ve doğal bir mineral olan beydellit adsorbent olarak kullanılmaktadır [Öncel, 2008; Öncel et al., 2009]. Killer ve daha ziyade smektitler (smectites) adsorbsiyon ve heterojen kataliz gibi alanlarda; yüksek faz yoğunluğundan ve kontrol edilebilir bir kimyası (yüksek kimyasal saflığı) olmasından dolayı uzun yıllardır önemli rol oynamaktadır [Breen et al., 1997]. Bu açıdan bakıldığında beydellit; nispeten yüksek asiditesi ve basit bir kimyaya sahip oluşundan dolayı en ilginç smektitlerdendir.

Beydellit dioctahedral smektitlerin son üyesidir ve genel formülü $(0,5 \text{ Ca, Na, K})_x \text{ Al}_4(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [Besson and Tchoubar, 1972].



Şekil 4.6 Doğal Beydellitin Görünümü

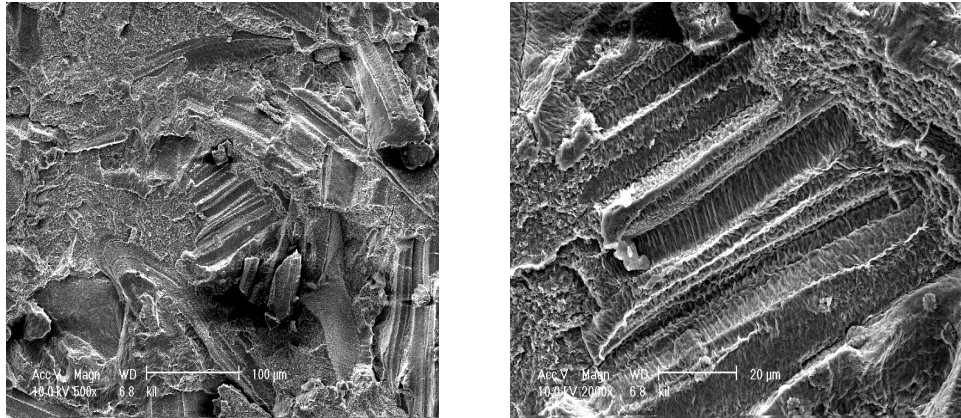
Beydellit ilk kez 1925 yılında Larsen ve Wherry tarafından Beidell (Colorado) bölgesinde tanımlanmış [Weir and Greene-Kelly, 1962] ve sonrasında oluşumu üzerine çalışmalar yapılmıştır. İlerleyen yıllarda ise bentonit yatakları içindeki beydellit oluşumu ile ilgili araştırmalar, Anderson ve Reynolds (1966), Nadeau (1985) ve Post (1995) gibi araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Katalitik uygulamaya amaçlı beydellit sentezi ile ise ilk kez 60 lı ve 70'li yılların başından çalışılmıştır.

4.2.2 Beydellitin Yapısı

Beydellit, oktahedral katmanında esas olarak alüminyum içeren bir dioktahedral smektit mineralidir. Beydellit minerali, bentonitleşme arasında özellikle andezitik

kayaçlardaki plajioklasların ve camsı türlerin alterasyon ürünü olarak meydana geldiği saptanmıştır [Çoban, 1999].

SEM fotoğrafları beydellitin tabakalı yapısını ve yüzey şeklini göstermektedir. Bu tipik kil morfolojisi killerin adsorpsiyon kapasitelerini doğrudan etkilemektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Beydellitin SEM Görünümü (a) X500, (b): X2000 [Öncel, 2008]

Beydellit doğal olarak şişebilen bir kil mineralidir. Tabakalaşmasındaki ilk basamak olan katyon değişimi tarafından tabakalaşma etmeninin (pillaring agent)araya girmesinden dolayı çoğunlukla ev sahibi olarak kullanılır.

Beydellit mineralinin genel özellikleri

Kimyasal formülü	: $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Molekül Ağırlığı	: 389.27gmol^{-1}
Yoğunluk	: 2-2.3 (ortalama: 2.15) gcm^{-3}
Eksen oran	: a:b:c = 0.576 : 1 : 1.959
Kristal Sistem	: Monoklinik
Hücre boyutları	: a = 5.17Å, b = 8.97Å, c = 17.57Å $\beta = 90^\circ$
Sertlik	: 1-2 (talk ile jibs arasında)
Parlaklık	: Mat
Renk	: Beyaz, gri, açık sarı, kahverengimsi, kırmızımsı

Tablo 4.2 de Beydellitin XRF analizi sonucunda elde edilen başlıca kimyasal bileşimi verilmiştir.

Tablo 4.2 Beydellitin Başlıca Kimyasal Bileşimi. [Öncel, 2008]

Başlıca Oksitler	Bileşenler (%)
SiO ₂	58.08
Al ₂ O ₃	29.92
MgO	5.48
Fe ₂ O ₃	2.96
Na ₂ O	1.85
BaO	0.129
CaO	0.633
K ₂ O	0.225
P ₂ O ₅	0.109
TiO ₂	0.224
ZnO	0.157

Deneysel çalışmalarda kullanılan beydellit minerali Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan kil yataklarından temin edilmiştir. Beydellit üzerinde son derece uygun absorpsiyon alanları mevcuttur ve metal iyonlarının tutunması için idealdir [Öncel, 2008].

4.2.4. Kullanım Alanları

Metallerin beydellit minerali ile etkileşimi çevre, sanayi ve malzeme bilimleri alanında ortaya çıkan önemli bir reaksiyondur. Geniş bir negatif yüzey alanına sahip olmasından dolayı beydellit katı- çözelti etkileşimlerinde önemli rol oynar. Çeşitli iyon yüklü malzemeler için adsorbant maddesi olarak kullanılan beydellitin yüzeyindeki katyonlar için adsorbsiyon mekanizması genellikle katyon değişimi olarak modellenmektedir [Malandrino et al., 2006].

Katalizör özelliği de olan beydellitden özellikle atıksu artımında ileri oksidasyon proseslerinden olan heterojen foto katalitik oksidasyonda yararlanılmaktadır.

5. MATERİYAL ve METOD

5.1. Deneysel Çalışma

Tekstil endüstrisinde, tekstil boyama banyolarında ortaya çıkan yoğun boya maddesi içerikli atıksuyun Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonları ile modifiye edilmiş zeolit ve beydellit mineralleri kullanarak H_2O_2 varlığında UV-A ve UV-C ışığı altında heterojen fotokatalitik oksidasyon prosesiyle renk giderim verimi çalışılmıştır.

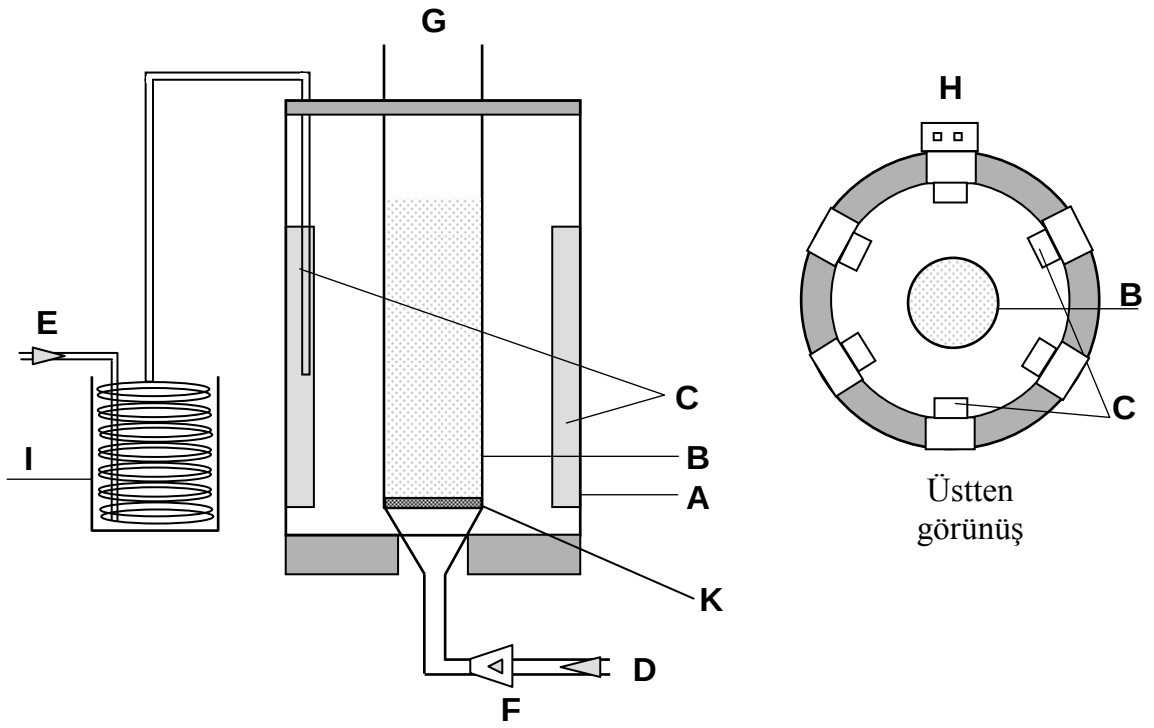
İki aşamadan oluşan deneysel çalışmada öncelikle seçmiş olduğumuz minerallerden hangilerinin katalizör olarak kullanılacağına karar vermek için tekstil banyo boyamada kullanılan azo boya türü olan Remazol Orange RR Gran (Reaktif Orange 49) boya çözeltileri kullanılarak katalizör tipi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Her iki iyonla (Fe^{+2} ve Fe^{+3}) modifiye edilen zeolit ve beydellit minerallerinden bu boya çözeltisinde en iyi renk giderim verimini sağlayan iki farklı katalizör seçilmiştir. Sonraki aşamada ise seçmiş olduğumuz katalizörleri kullanarak tekstil atıksuyunda renk giderim verimleri incelenmiştir. Bu proseste renk giderim verimi 455nm dalga boyunda Pt-Co birimi kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmalarda optimum [Tekbaş, 2007; Keser, 2009] olarak bulunan katalizör miktarı; ortam sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonları sabit tutularak bu optimum şartlar altında iki farklı tip ışık kaynağından yararlanılarak homojen ve heterojen koşullarda renk giderimi incelenmiştir. Aynı zamanda TOK (Toplam Organik Karbon) parametresi ölçülerek prosesin minerelizasyon çalışması da yapılmıştır.

5.2. Deneylerde kullanılan materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde; fotoreaktör, tekstil endüstrisi atıksuyu, Fe^{+3} ve Fe^{+2} ile modifiye edilmiş zeolit ve beydellit katalizörleri, RO 49 azo boyası ve gerekli olan diğer kimyasal maddeler ile gerekli analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

5.2.1. Fotoreaktörler ve Deney Düzenegi

Deneysel aşamalarda 500mL kapasiteli kesikli tip iki reaktör kullanılmıştır. UV-A lamba sistemi ile kullanılan reaktör kolon tip olup pyrex camdan yapılmıştır, hava girişi kolonun tabanında yer alan fritz bir filtre vasıtasıyla alttan verilmektedir ve böylece reaktör içindeki çözelti ve katalizör karışımı sağlanmaktadır. UV-C lamba sistemi ile kullanılan reaktör ise quartz malzemeden yapılmış bir tüp şeklindedir, hava girişi üstten besleme ve çözeltideki karışım ise manyetik karıştırıcı vasıtasıyla sağlanmıştır. Pyrex reaktörün boyutları; 50 cm boyunda ve 4.5 cm çapındadır. Quartz reaktör ise 33.5 cm boyunda ve 4.5 cm çapındadır. Hem pyrex kolon hem de quartz tüp içindeki 500ml'lik çözeltinin yüksekliği 30 cm'dir. 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 reaktörlerin Şekil 5.1a ve Şekil 5.1b'de şematik gösterimi verilmiştir.



A: Lamba düzeneği

B: Pyrex reaktör

C: UVA Lambalar

D: Hava musluğu

E: Soğutucuya hava girişi

F: Debi Metre

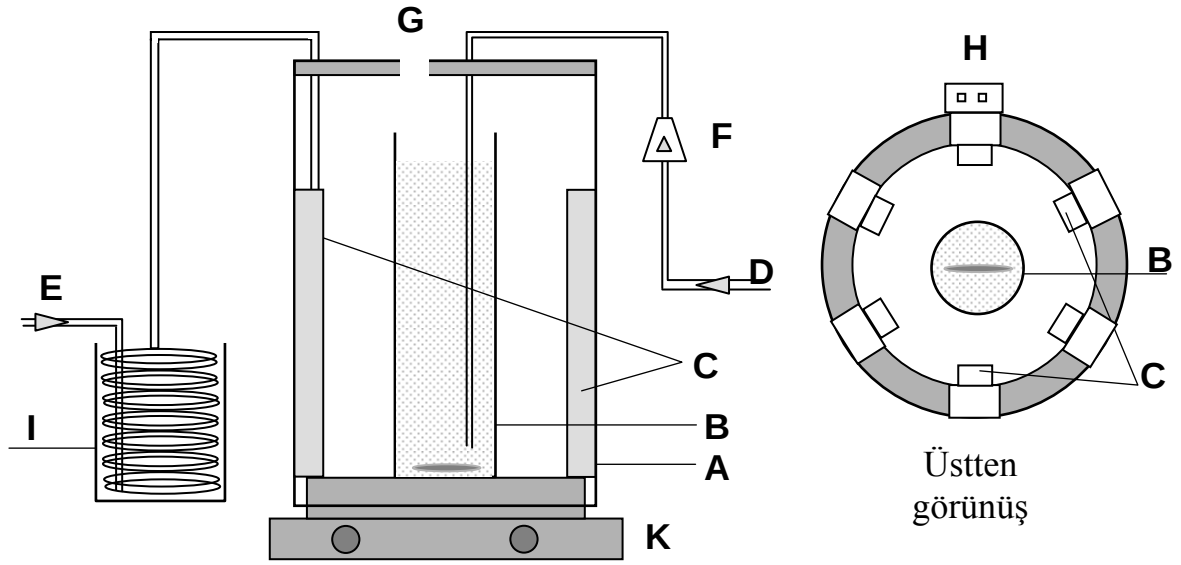
G: Numune alma noktası

H: Açma-Kapama anahtarı

I: Soğutma kabı

K: Fritz Filtre

Şekil 5.1a. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde UV-A Işığı Uygulanarak Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi



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

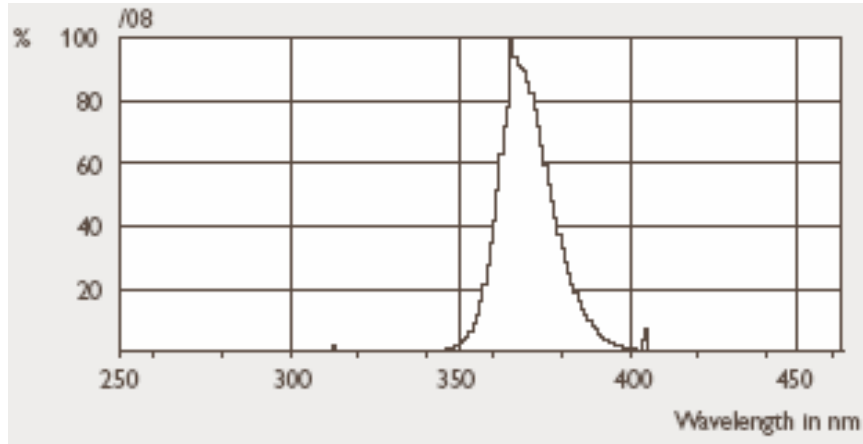
Şekil 5.1b. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde UV-C Işığı Uygulanarak Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

Işık kaynağı olan lambalarının Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on Illumination - CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

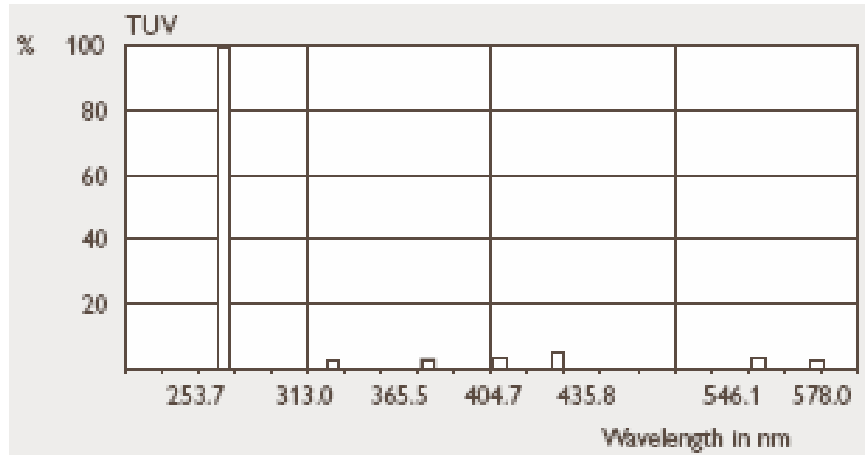
- > UV-A 315- 400 nm
- > UV-B 280-315 nm
- > UV-C 100-280 nm

Bu sınıflandırmaya göre, başlıca 254 nm dalga boyunda UV-C ışık yayan, uzunlukları 21.2 cm ve çapları 15 mm olan 6 adet 8 W'lık Philips TUV 6 VV/G6T5 UV lambalar; diğerleri ise başlıca 365 nm dalga boyunda UV-A ışık yayan, aynı ebatlarda 6 adet 8 W'lık Philips TL6W/08F6 T5/BLB UV-A White Actinic lambalar kullanılmıştır.

UV lambaların üreticisinin (Philips) öngördüğü dalga boyu spektral dağılımları her bir lamba için (UV-A ve UV-C) Şekil 5.2. a ve b'de verilmiştir.



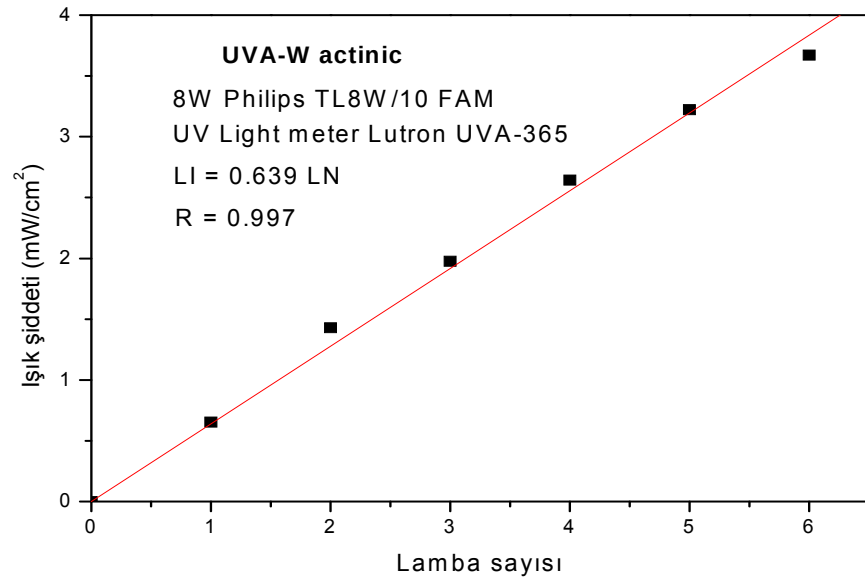
a- UV-A



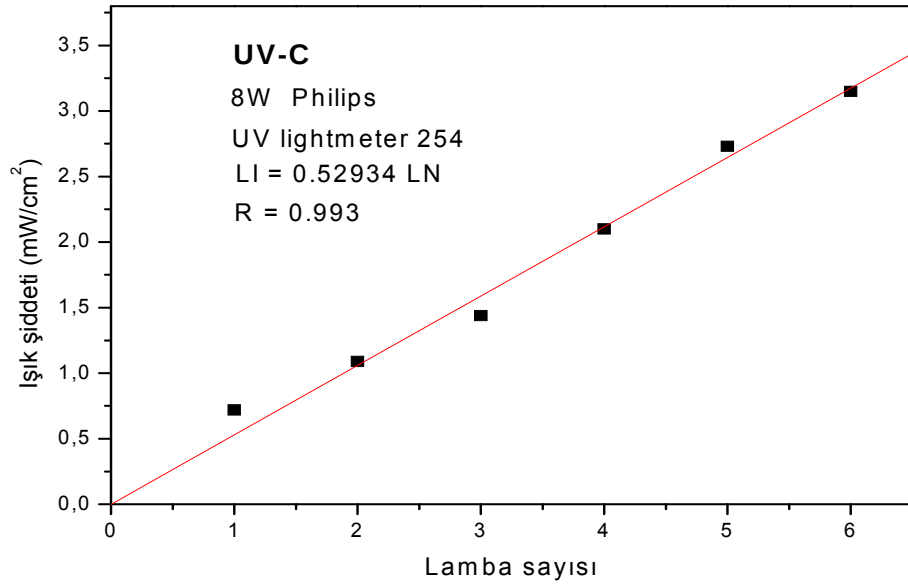
b.UV-C

Şekil 5.2. UV-A ve UV-C Dalga Boyu Dağılım Spektrumları

UV-A ve UV-C lambaların ışık şiddetleri sırasıyla UV light meter Lutron cihazıyla UVA-365 ve UVC-254 sensörleriyle kullanılan reaktörler 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 ile lamba sayısı-ışık şiddeti arasında bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Grafiklerden elde edilen verilere göre 6 adet UV-A lambası için ölçülen ışık şiddeti $3.83 \text{ (mW/cm}^2\text{)}$ ve 6 adet UV-C lambası için elde edilen ışık şiddeti değeri ise $3.17 \text{ (mW/cm}^2\text{)}$ dır. Grafikler Şekil 5.3.'de gösterilmektedir.



a.UV-A White



b.UV-C

Şekil 5.3. UVA-White ve UV-C Lambalarının UV Light Meter ile Ölçülen Işık Şiddetlerine Göre Lamba Sayısı-Işık Şiddeti Kalibrasyon Grafiği

5.2.2. Kullanılan Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Özellikleri

Çalışmada kullanılan tekstil atıksuyu İstanbul'da bulunan bir tekstil fabrikasının karışık boya çözeltileri içeren boyama banyolarından alınmıştır. Atıksu bileşenleri Tablo 5.1. de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan Tekstil Atıksuyunun Özellikleri

Parametre	Birimi	Aralık
pH	-	4-4.70
KOI	mg/L	300-380
TOK	mg/L	140-160
Türbidite	NTU	39.4
İletkenlik	ms/cm	3.36
Toplam askıda katı madde	mg/L	32

5.2.3. Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

Deneyisel çalışmalarda kullandığımız doğal mineral olan zeolit; Balıkesir-Bigadiç bölgesinden, beydellit ise Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan kil yataklarından temin edilmiştir. Minerallerle ilgili detaylı bilgi Bölüm 3'de yer almaktadır.

Doğal zeolitinin 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]. Tablo 5.2 ve 5.3'de Balıkesir –Bigadiç bölgesinden alınan zeolitinin yapısal analizine için alınmış veriler bulunmaktadır [Kara, S., 2004].

Tablo 5.2 Ham Zeolit İçin Fiziksel Parametreler

Parametreler	Ham zeolit
Yüzey Alanı (m ² /g)	15.36
Dane Çapı (mm)	400-595
Yoğunluk (g/cm ³)	2.20

Tablo 5.3 Ham Zeolitin 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

Doğal beydellitin mineral yapısı ise; başlıca silisyumoksit (%58) den oluşmaktadır. Safsızlıklar da başlıca Al₂O₃ (%29,92), magnezyumoksit (%5,48) ve Fe₂O₃ (%2.96)' den ibarettir [Öncel, 2008]. Beydellitin yapısal analiz değerleri ise Tablo 5.4 ve 5.5'de yer almaktadır.

Tablo 5.4 Ham Beydellit İçin Fiziksel Parametreler [Öncel, 2008]

Parametreler	Ham Beydellit
Yüzey Alanı (m ² /g)	174
Dane Çapı (µm)	400-595
Yoğunluk (g/cm ³)	2.15

Tablo 5.5 Ham Beydellitin Kimyasal Bileşimi

Başlıca Oksitler	Bileşenler (%)
SiO ₂	58.08
Al ₂ O ₃	29.92
MgO	5.48
Fe ₂ O ₃	2.96
Na ₂ O	1.85
CaO	0.63

5.2.2.1 Katalizörlerin Hazırlanması

Beydellit ve zeolit yükleme işlemine başlamadan önce havanda dövülerek ufalanmış ve elek analizine tabi tutularak istenilen dane boyutu aralığı olan 30-40 mesh aralığına getirilmiştir. Başka bir işlem yapılmadan demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) çözeltileri kullanılarak ayrı ayrı adsorbsiyon prosesine tabi tutularak, zeolit ve beydellite demir yüklemeleri yapılmıştır.

Zeolit ve beydellitten (dane boyutu 30–40 mesh) 10 g alınarak 250 ml’lik erlenlere konulmuş üzerine 100mL 0.02M’lık $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve 100mL 0.02M’lık $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri ilave edilerek çalkalayıcı cihazında 60°C’de 200 rpm devirle 1 saat boyunca çalkalanmıştır. Bu işlem 6 kez aynı şekilde tekrarlanmıştır. Her 1 saat sonunda çözelti çökelmeye bırakılmış, çökeltme işleminden sonra erlenden demir analizi için numune ayrılmıştır. Numune ayrıldıktan sonra çözelti filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve ayrılan demir yüklü zeolit ve beydellit saf su ile yıkanmış ve etüvde 105°C sıcaklığında kurutulmuştur. Daha sonra katalizörlerin üzerine ne düzeyde demir yüklendiğini tespit etmek için AAAS (alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre) cihazında demir analizi yapılmıştır. Her bir yükleme analizi sonrasında ölçülen demir iyonu konsantrasyonunu Eşitlik 5.1. kullanılarak yükleme kapasitesi hesaplanmıştır. Yapılan yüklemeler, Tablo 5.6., Tablo 5.7., Tablo 5.8. ve Tablo 5.9.’de verilmiştir.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{M} \quad (5.1)$$

C_o =Fe iyonun başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t =Yükleme sonrasında çözeltide kalan Fe iyonu konsantrasyonu (mg/L)

M =Kullanılan zeolit miktarı (mg)

V = Fe^{+3} çözelti hacmi (L)

q_t =Yükleme kapasitesi (mg/g)

Tablo 5.6. Zeolit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe⁺³ Konsantrasyonu

Zaman (s)	mg Fe ⁺³ /g Zeolite
1	6.9 ± 0.4
2	11.8 ± 0.6
3	16.3 ± 0.7
4	20.8 ± 0.7
5	25.9 ± 0.8
6	31.7 ± 0.8

Tablo 5.7. Beydellit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe⁺³ Konsantrasyonu

Zaman (s)	mg Fe ⁺³ /g Beydellit
1	9.4 ± 0.7
2	18.7 ± 0.6
3	27.1 ± 0.5
4	33.8 ± 0.6
5	39.9 ± 0.8
6	47.3 ± 0.8

Tablo 5.8. Zeolit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe⁺² Konsantrasyonu

Zaman (s)	mg Fe ⁺² /g Zeolite
1	9.9 ± 0.3
2	19.3 ± 0.5
3	29.1 ± 0.7
4	32.9 ± 0.6
5	36.1 ± 0.7
6	40.7 ± 0.7

Tablo 5.9. Beydellit Üzerine Zamanla Yüklenen Fe⁺² Konsantrasyonu

Zaman (s)	mg Fe ⁺² /g Beydellit
1	10.5 ± 0.1
2	21.9 ± 0.1
3	34.1 ± 0.2
4	46.0 ± 0.2
5	55.2 ± 0.8
6	70.4 ± 0.8

5.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında H_2O_2 (%30) ve pH ayarlaması yapmak için ise 1 molar H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır.

5.2.5. Kullanılan Analitik Cihazlar ve Diğer Ekipmanlar

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

- Fotometre Cihazı (Hach-Lange DR 3800)
- Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (Perkin Elmer-1100)
- UV light meter (Lutron) (UVA-365 ve UVC 254 sensörleri)
- pH Metre (WTW P4 multi line)
- Hassas Terazı (Ohaus)
- Saf su cihazı (Milipore)
- Santrifüj (Hettich EBA 20)
- TOK Ölçüm Cihazı (Hach-Lange IL 550)
- Çalkalayıcı-İnkübatör (Heidolph UNIMAX 1010)
- Etüv (Nüve FN 500)
- AKM Düzeneği

5.3. Deneysel Metod

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamaların amacı; boyama banyolarından kaynaklı tekstil endüstrisi atıksuyunun renk ve TOK giderim verimlerinin heterojen ve homojen foto-Fenton oksidasyon proseslerinin ile UV-A ve UV-C ışıkları altında karşılaştırılmasıdır. Tekstil endüstrisi atıksuyu %25 oranında saf su ile seyreltilerek 500 mL’lik çözelti her aşamada hazırlanmıştır. Hazırlanan numunenin başlangıç renk değeri fotometrede [Pt-Co] parametresine bakılarak tespit edildikten sonra heterojen fotokatalitik oksidasyon deneyine başlamak üzere Şekil 5.1a.’da gösterilen sistem

kullanılarak çözelti pyrex reaktöre konulmuştur. Belirlenen optimum katalizör miktarı 1 g Fe^{+3} -Z/L pyrex reaktöre katıldıktan sonra katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon öncelikle karanlıkta 1dk havalandırılmış ve hemen ardından 15mmol konsantrasyonuna sahip 1ml H_2O_2 çözeltisi konularak, lambalar açılmış ve reaksiyon başlatılmıştır. Uygulanan hava debisi 2L/sn'dir. 120dk'lık deney süresince her 15dk'da bir renk ölçümü için, her 30 dk'da bir TOK ölçümü için alınan 5mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 5000 rpm'de 5dk boyunca santrifüjlenmiştir. Aynı işlem her iki katalizör için yükleme kapasiteleri esas alınarak homojen olarak çalışılmıştır. Daha sonra tüm parametreler sabit tutularak UV-C lamba sistemin kullanıldığı Şekil 5.1b'de gösterilen tüp reaktör kullanılarak aynı şekilde homojen ve heterojen fotokatalitik yöntem uygulanmıştır. Numuneler anlık analiz edilmişlerdir. Ayrıca oksidasyon prosesinde yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anlık ölçülmüştür.

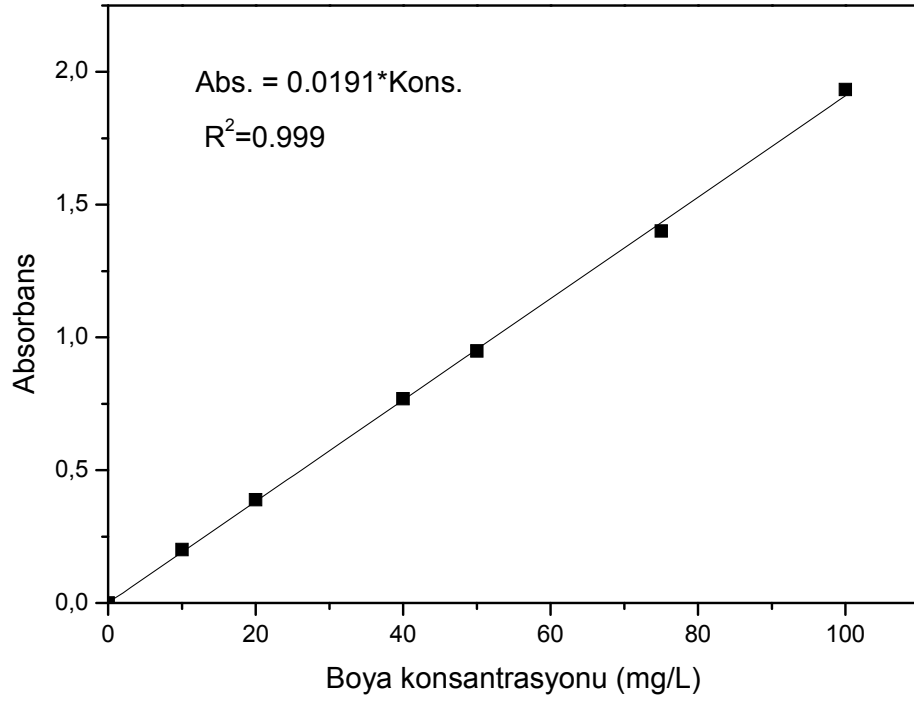
5.4. Analiz Metodu

Renk ölçümü, spektrofotometre cihazında numuneler 10mm olan quartz hücreye konularak yapılmıştır. Spektrofotometre cihazında 455 nm dalga boyunda değerler Pt-Co birimi okunarak ölçülmüştür.

Renk giderim verimleri Eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

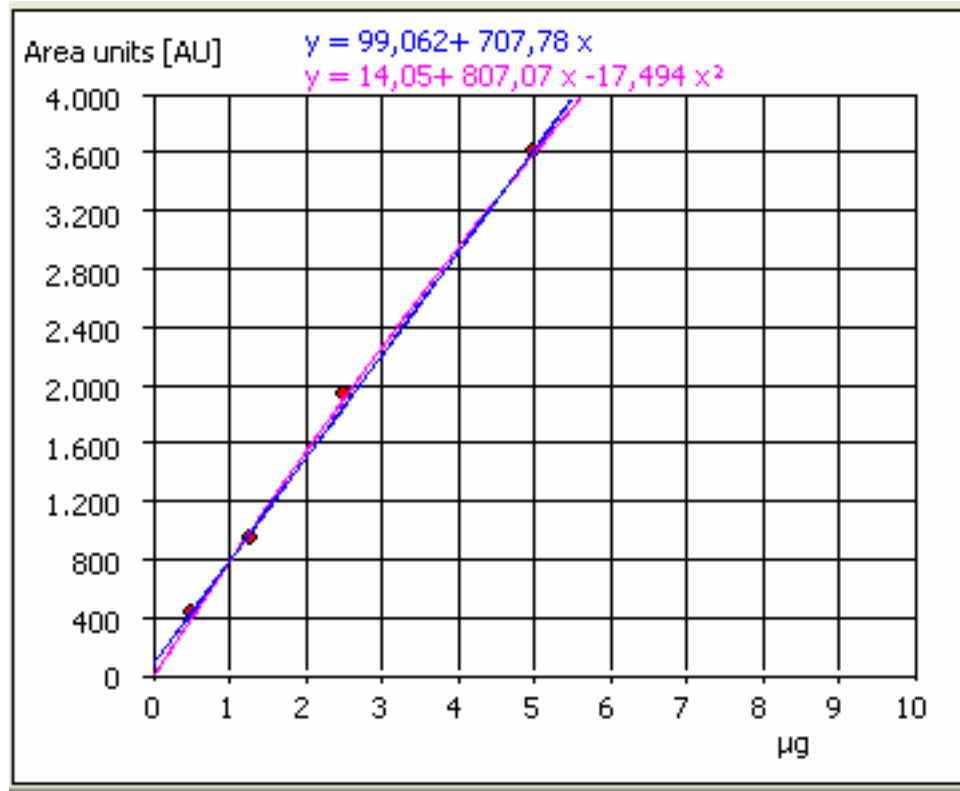
$$RGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (5.2)$$

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

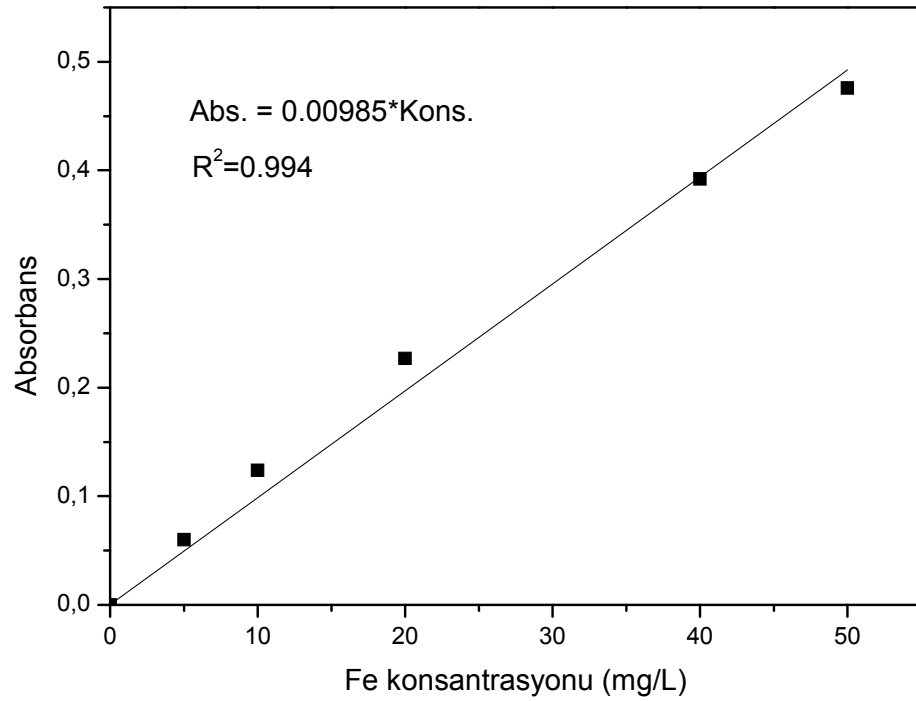


Şekil 5.5 RO 49 Kalibrasyon Eğrisi Grafiği

Ayrıca boya giderimi yanında oluşan yan ürünlerle beraber bütün organik maddelerin giderimi TOK (Toplam Organik Karbon) analizi cihazında 80 psi O₂ gaz basıncı 800°C sıcaklıkta infrared (NDIR) detektöründe otomatik numune şıngalama sistemi ile 50µL numune 3 tekrar yapılarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarını konsantrasyon olarak vermek için Şekil 11’de gösterilen TOK kalibrasyon grafiği çizilmiştir. TOK giderim veriminde yukarıda renk giderim verimi için verilen formül kullanılmıştır.



Şekil 5.6. TOK Kalibrasyon Grafiği



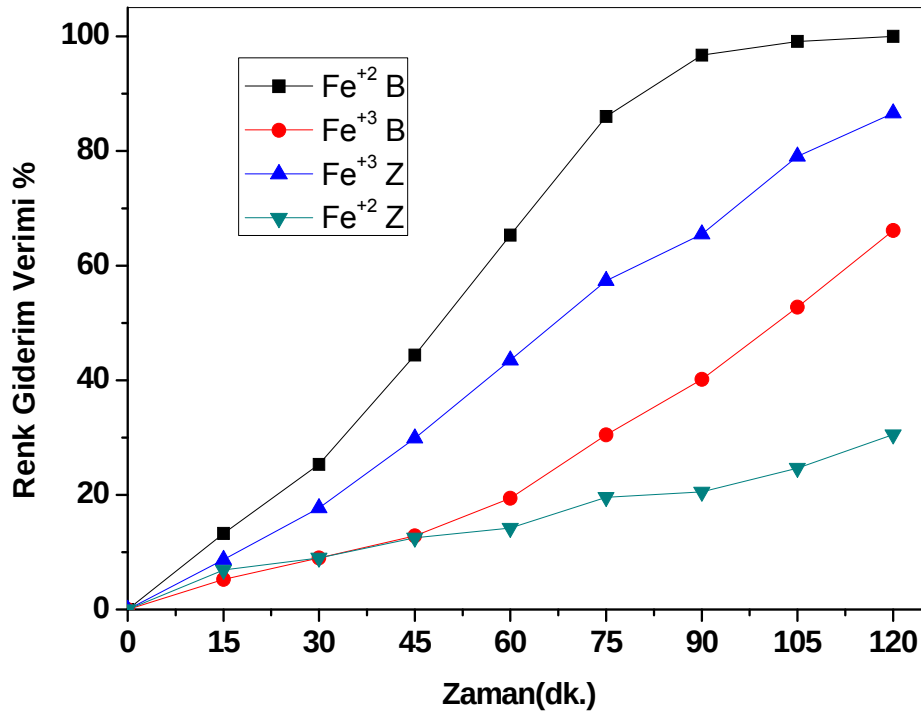
Şekil 5.7. AAS 'ta demir kalibrasyon grafiği

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, öncelikle seçmiş olduğumuz minerallerden hangilerinin katalizör olarak kullanılacağına karar vermek için, tekstil banyo boyamada kullanılan azo boya türü olan Remazol Orange RR Gran (Reaktif Orange 49) boya çözeltileri kullanılarak katalizör tipi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Sonrasında ise tekstil fabrikasından temin edilen banyo boyama atıksuyu kullanılarak heterojen foto-Fenton oksidasyonu seçilen katalizörler varlığında, UV-A ve UV-C dalga boyu altında renk giderim verimleri incelenmiştir. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde UV-A ve UV-C lamba kullanılarak, katalizör miktarları, ortam sıcaklığı ve H_2O_2 konsantrasyonları sabit tutularak; homojen ve heterojen proseslerin renk giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışmalar dahilinde optimum pH çalışması da mevcuttur. Ayrıca her çalışmada TOK analizi ile prosesin mineralizasyonu araştırılmıştır.

6.1. Azo Boya Kullanılarak Katalizör Seçimi

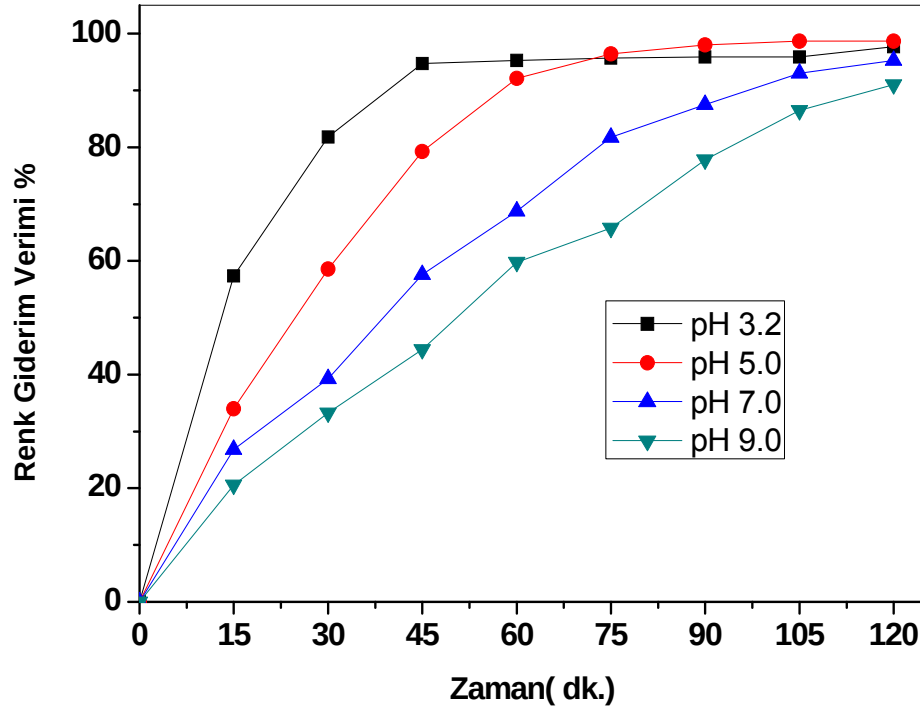
Çalışmanın bu aşamasında 4 adet katalizör kullanılmıştır. Bu katalizörlerden en yüksek verimi sağlayan katalizörleri belirlemek için DyStar firmasından temin edilmiş olan Remazol Orange RR Gran (RO 49) boyar maddesi kullanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olan, 500 ml RO 49 boyası ile UV-A ışığı altında yapılan deneylerde, Şekil 6.1' de gösterildiği gibi en yüksek renk giderim verimini sağlayan Fe^{+2} -B ve Fe^{+3} -Z katalizörleri olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların ışığı altında bundan sonraki çalışmalara Fe^{+2} -B ve Fe^{+3} -Z katalizörleri ve homojen prosesler için yükleme kapasitelerine eşdeğer konsantrasyonlarda $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltileri kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 6.1. Farklı Katalizörler Eşliğinde Renk Giderim Verimi
(500mL, 100 mg/L RO 49, 1g/L Katalizör, pH 3.2, 15mmol H₂O₂, UV-A lamba)

6.2. pH Faktörünün Renk Giderim Verimi Üzerindeki Etkisi

Fenton proseslerinde pH'nın önemli bir faktör olduğu daha önce yapılmış olan çalışmalardan anlaşılmıştır [Hsueh et al, 2005]. Ortamın pH'ının heterojen foto-Fenton prosesine etkisini saptamak amacıyla 35°C sıcaklıkta, 1g/ L Fe⁺² –B katalizör yükünde, 15mmol H₂O₂ konsantrasyonunda, UV-A ışığı ile ve 500mL tekstil fabrikası banyo boyama atıksuyu numunesinde farklı pH başlangıç noktalarında denemeler yapılmıştır. Aydınlatma yapılmadan ve katalizör eklenmeden önce istenilen pH'a NaOH ve H₂SO₄ ile ayarlama yapılarak deneylere başlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



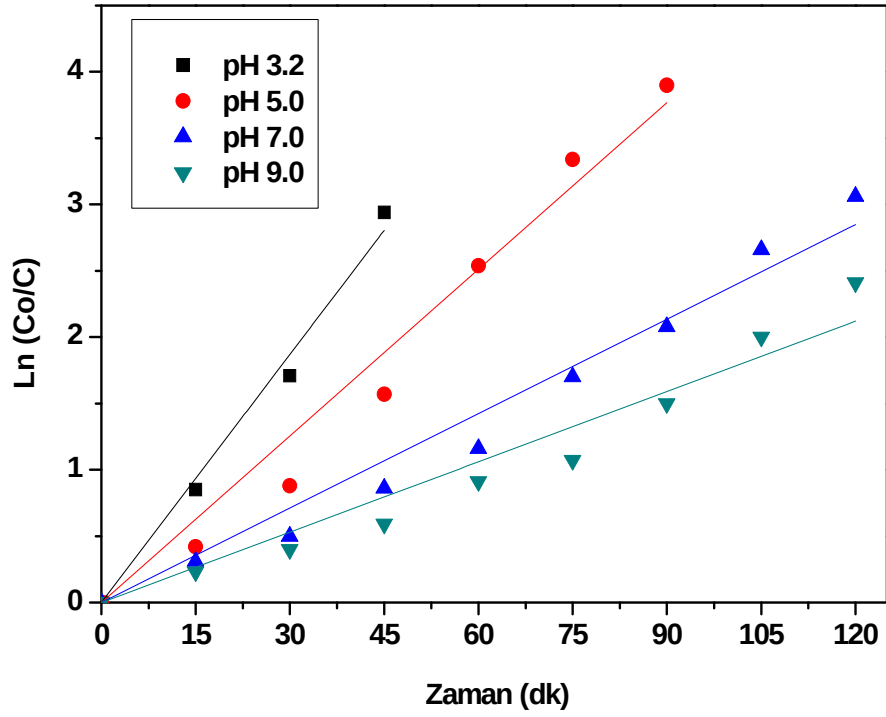
Şekil 6.2. pH Değişiminin Heterojen Foto-Fenton Oksidasyonuna Etkisi
(500mL numune, 1g/L Fe⁺²-B, 15mmol H₂O₂, 35°C sıcaklık, UV-A lamba)

Şekil 6.2 den de görüldüğü üzere çözeltinin başlangıç pH sı olan pH 4'te en iyi verimi sağlanmaktadır. Bundan sonraki çalışmalarda pH değişimi yapılmadan çözeltinin pH ile devam edilmiştir.

Proses renk giderim verimi ayrıca 6.1'de yer alan bağıntılar yardımı ile elde edilen 1. derece hız kinetik verileri ise Şekil 6.3. de verilmiştir.

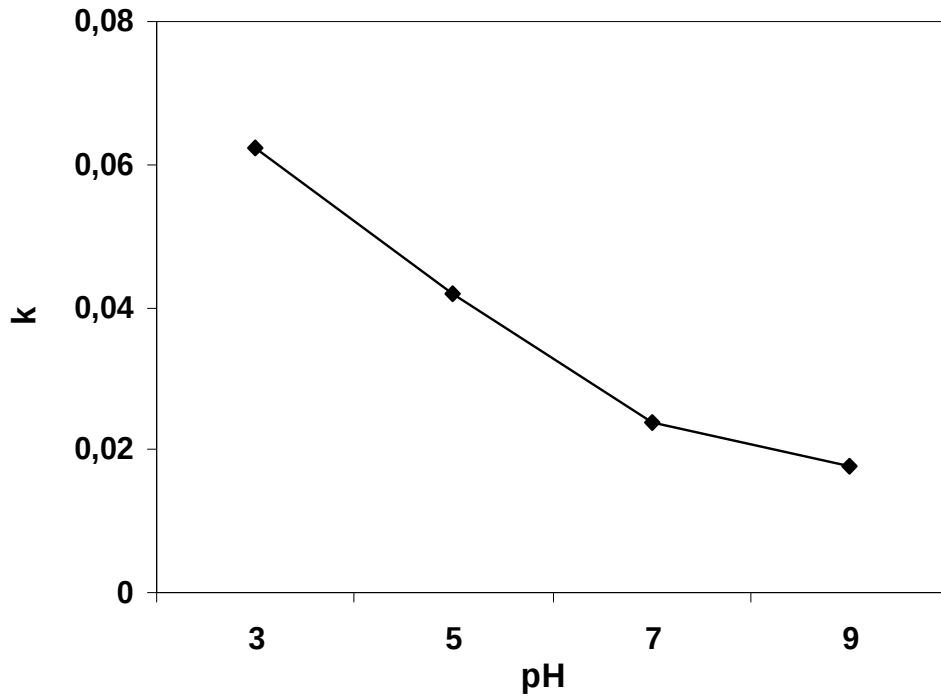
$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (6.1)$$



Şekil 6.3. Farklı pH Değerlerindeki 1. Derece Hız Kinetik Eğrileri

Şekil 6.3.'den elde edilen 1. derece hız kinetik sabitleri farklı pH'lara göre Şekil 6.4.'de gösterilmiştir.



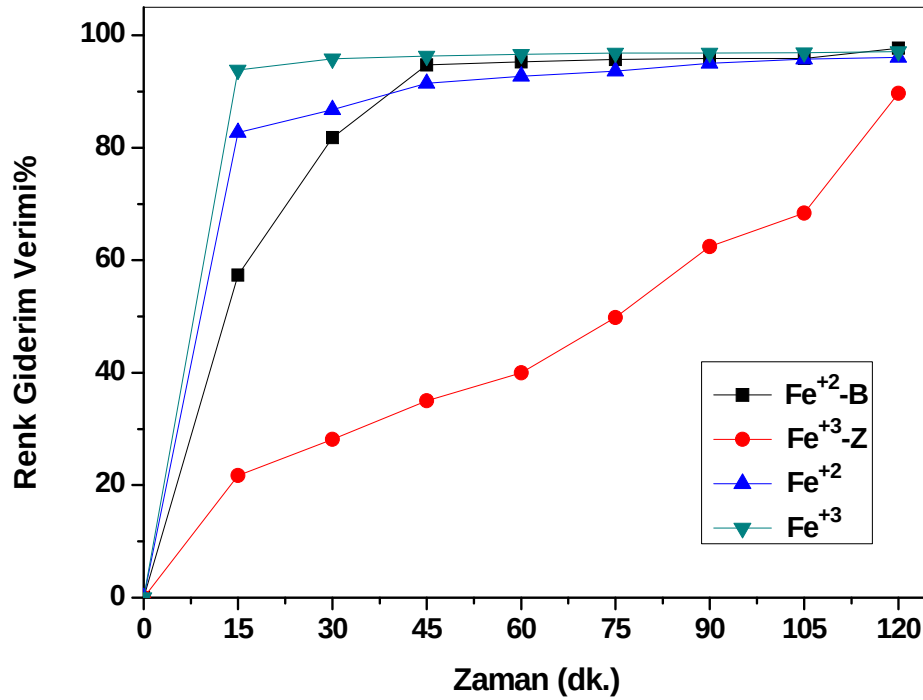
Şekil 6.4. Farklı pH Değerleri Altında 1. Derece Hız Kinetik Sabitleri

6.3. Heterojen ve Homojen Foto-Fenton Oksidasyon Proseslerinin Karşılaştırılması

6.3.1. Farklı Dalga Boylarında Renk Giderim Verimlerinin Karşılaştırılması

6.3.1.1. UV-A Işığının Etkisi

Belirlenen optimum şartlarda; 35⁰C sıcaklık, 15 mmol H₂O₂, pH 3.2 'da ve 500 mL numune kullanılarak UV-A ışığı altında Fe⁺²-B, Fe⁺³-Z katalizörleri ve Fe⁺², Fe⁺³ iyonları eşliğinde yapılan çalışmalardan elde edilen verimler Şekil 6.5 gösterilmiştir.



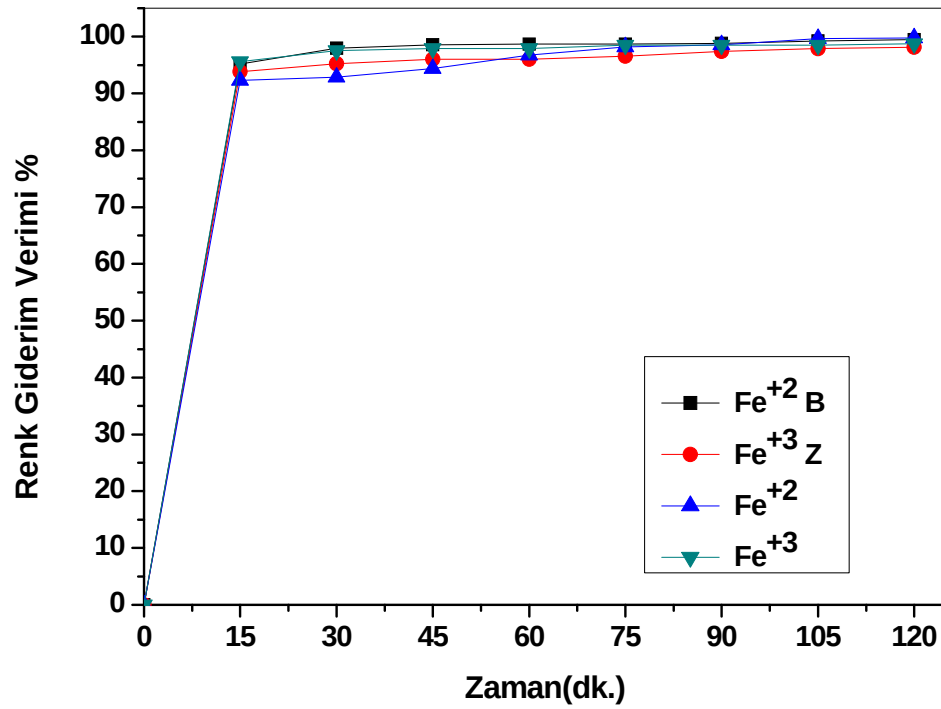
Şekil 6.5. Homojen Ve Heterojen Katalizörlerin UV-A Işığı Altında Renk Giderim Verimine Etkisi

(500mL numune, pH 3.20, 15mmol H₂O₂, 35°C sıcaklık, UV-A lamba)

Şekil 6.5’den anlaşılabacağı üzere Fe³⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının yer aldığı homojen prosesler reaksiyonun hemen başlangıç aşamasında yüksek verime ulaşmıştır. Ancak heterojen katalizörlerin kullanımında ise Fe²⁺-B, Fe³⁺-Z e göre reaksiyonun başlangıç aşamasında daha yüksek verim vermektedir ve hemen hemen homojen katalizörler kadar performans göstermektedir.

6.3.1.2. UV-C Işığının Etkisi

Kısım 6.3.1.1.’de bahsedilen tüm koşullar aynı alınarak UV-C ışığı altında gerçekleşen deneylerle ilişkin renk giderim verimlerini içeren grafik, Şekil 6.6.’ da yer almaktadır.



Şekil 6.6. UV-C Işığının Heterojen Ve Homojen Çalışmalarda Renk Giderim Verimine Etkisi.

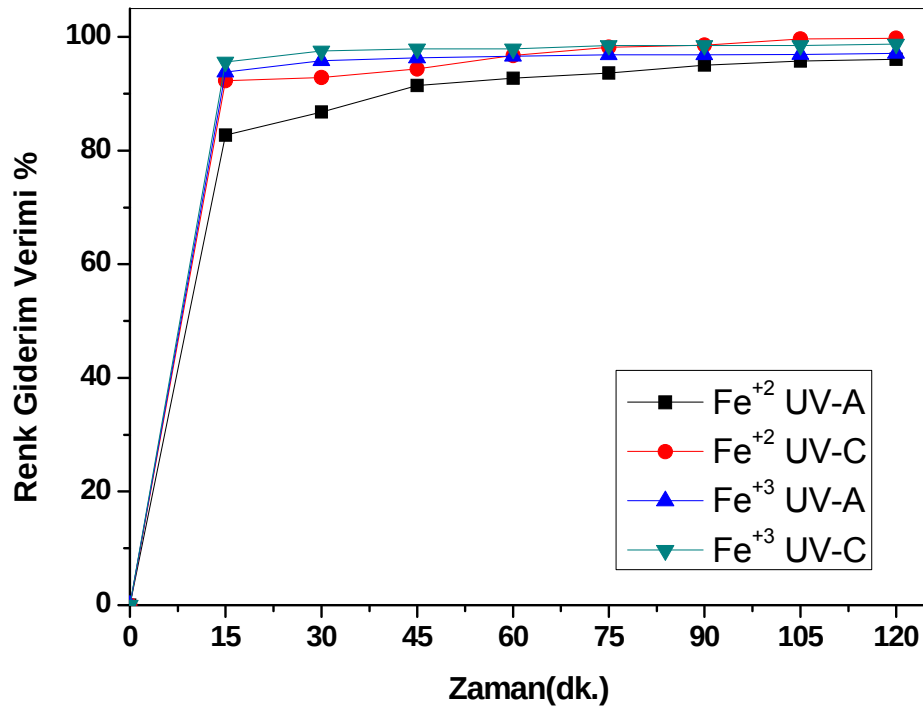
(500mL numune, pH 3.20, 15mmol H₂O₂, 35°C sıcaklık, UV-C lamba)

Şekil 6.6'dan da görüldüğü üzere ilk 15 dk. içerisinde, kullanılan tüm katalizörlerin UV-C ışığı altında çok hızlı bir şekilde renk giderim verimi sağladıkları anlaşılmaktadır.

6.3.2. Homojen Katalizörlerin Karşılaştırılması

Bölüm 5.de bahsedildiği üzere Fe⁺³ ve Fe⁺² iyonları kullanılarak modifiye edilmiş olan beydellit ve zeolit minerallerinin analiz sonuçlarına göre tablo 5.4 ve 5.7'de yer alan demir yükleme kapasiteleri kadar miktarda Fe⁺³ ve Fe⁺² iyonları içeren Fe(NO₃)₃.9H₂O ve FeSO₄.7H₂O kimyasalları tekstil atıksuyu içine katılmış ve reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

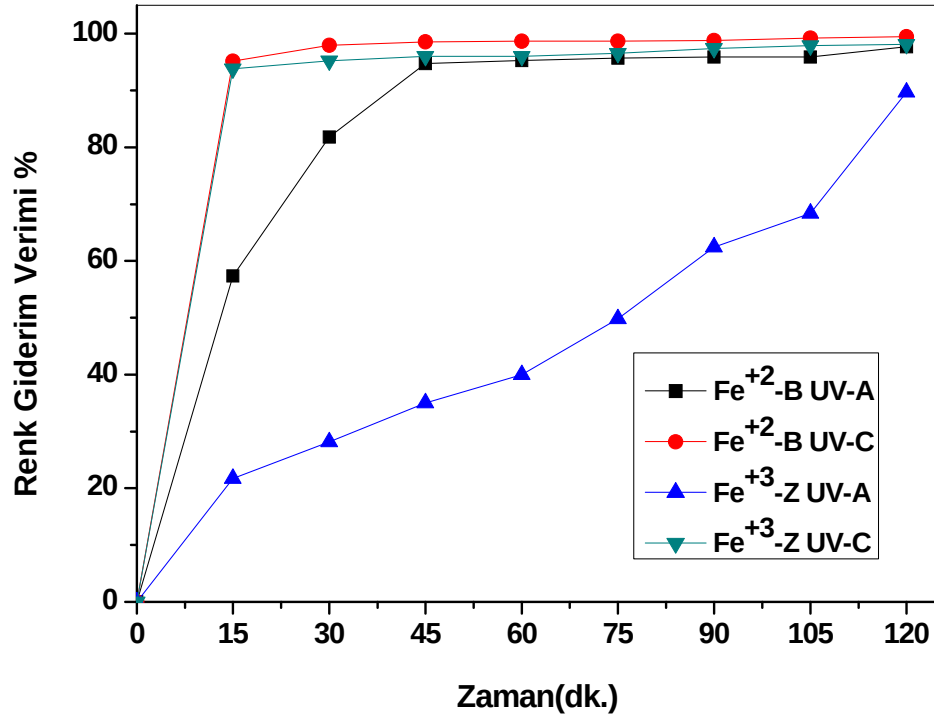
Homojen katalizörler her iki ışık dalga boyu altında (UV-A, UV-C) karşılaştırıldığında prosesin başlangıç aşamasında (ilk 15 dk.) bile yüksek renk giderim verimi vermektedirler. Ancak Fe^{+2} iyonu UV-A ışığı altında reaksiyonun başlangıç aşamasında daha düşük verim vermektedir. Sonuçlar Şekil 6.7’de görülmektedir.



Şekil 6.7. Homojen Katalizörlerle Renk Giderim Verimi
(500mL numune, pH 3.2, 15mmol H_2O_2 , 35°C sıcaklık, UV-C ve UV-A lamba)

6.3.3. Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması

Fe^{+2} ile modifiye edilmiş beydellit ve Fe^{+3} ile modifiye edilmiş zeolit mineralleri kullanılarak UV-A ve UV-C ışığı altında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 6.8’de verilmektedir.



Şekil 6.8. Heterojen Çalışmalarda Renk Giderim Verimi

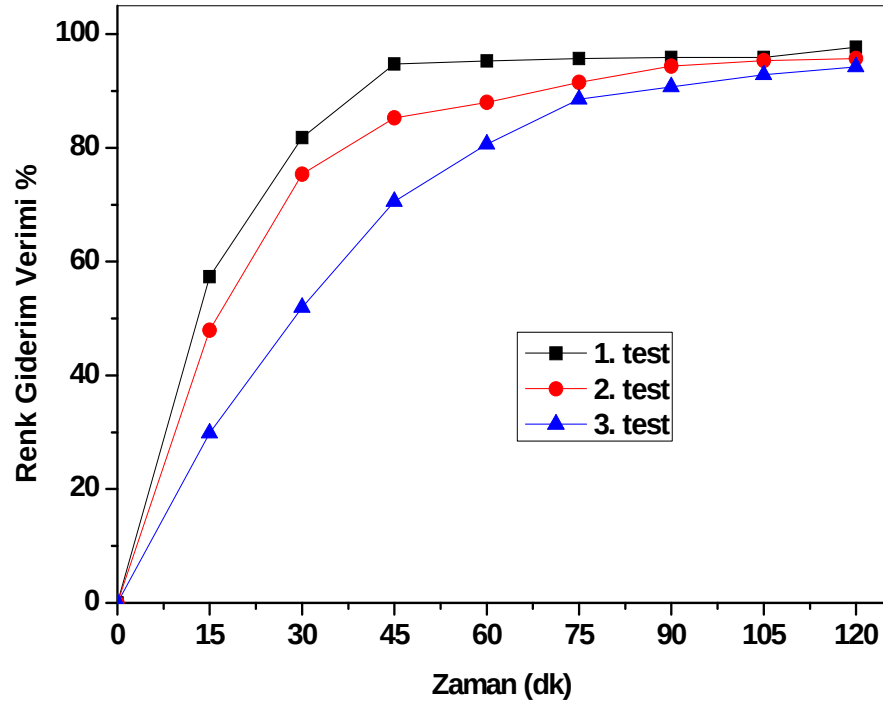
(500mL numune, 1g/L katalizör, pH 3.20, 15mmol H₂O₂, 35°C sıcaklık, UV-C ve UV-A lamba)

Şekil 6.8 den de görüldüğü üzere heterojen katalizörler (Fe⁺²-B, F⁺³-Z) UV-C ışığı altında reaksiyonun başlangıç aşamasında bile tam renk giereim verimine yakın performans göstermişlerdir. Ancak UV-A ışığı altında Fe⁺²-B UV-C ışığı altında gösterdiği performans kadar verim vermesine rağmen Fe⁺³-Z reaksiyonun başlangıç aşamalarında çok daha düşük renk giderim verimi göstermektedir.

6.4. Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizi Yeniden Kullanım Verimi

Beydellit üzerindeki Fe⁺² ün tamamının çözelti içersine geçip geçmediğini gözlemlmek adına yeniden kullanılabiliirliğinin araştırılması yapıldı. 1 g/L Fe⁺² - B katalizör konsantrasyonu, 15mmol H₂O₂ ve UVA lamba tipi kullanılmıştır. 3 defa aynı katalizör her seferinde 1 saat süre ile 105 °C de etüvde kurutularak başlangıç konsantrasyon değerinde kullanılan tekstil atıksuyunda uygulanmıştır. Başlangıç

boya konsantrasyonun fotokatalitik giderim verimine etkisi incelenerek grafiksel değerleri Şekil 6.9 de gösterilmiştir.



Şekil 6.9. Tekrar Kullanılabilirlik Verimi

Şekil 6.9 dan da görüldüğü üzere 120 dk. nın sonunda benzer giderim verimi sağlanmış olsa bile verim hızının düştüğü anlaşılmaktadır.

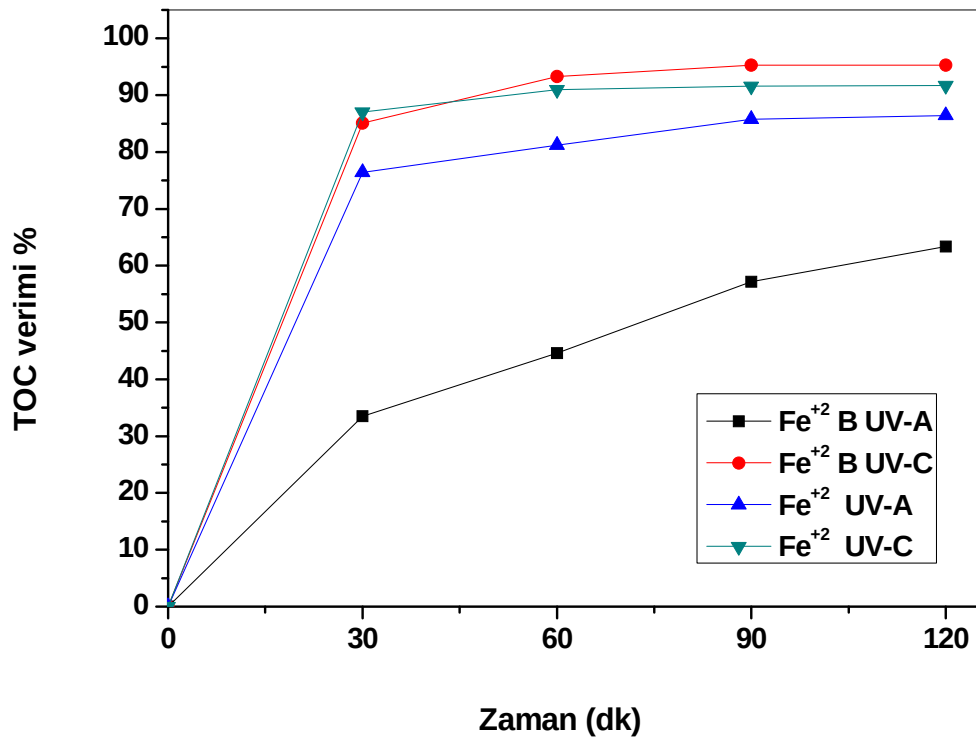
6.5. Homojen ve Heterojen Proseslerin Mineralizasyon Verimleri

Deneysel aşamalarda renk giderim verimleri yanında her yarım saatte bir alınan numunelerde TOK (Toplam Organik Karbon) giderim verimleri incelenmiştir. Değerler iyon tipine göre hem homojen hem de heterojen proseslerin kıyaslanması şeklinde tablo ve şekiller halinde verilmiştir.

Tablo 6.1. $\text{Fe}^{+2}\text{-B}$ ve Fe^{+2} İyonu Katalizörlüğünde Yapılan Proseslerin TOK Giderim Verimi.

t (dk.)	500 ml numune, 15mmol H_2O_2 - 35°C TOK Verimi (%)			
	UV-A		UV-C	
	Heterojen ($\text{Fe}^{+2}\text{-B}$)	Homojen (Fe^{+2})	Heterojen ($\text{Fe}^{+2}\text{-B}$)	Homojen (Fe^{+2})
0	0	0	0	0
30	33.5±0.7	76.4±0.7	85.1±0.6	87.1±0.5
60	44.6±0.6	81.2±0.6	93.3±0.6	90.9±0.5
90	57.2±0.6	85.8±0.6	95.3±0.4	91.6±0.4
120	63.4±0.7	86.4±0.5	95.3±0.3	91.7±0.3

B*: Beydellit



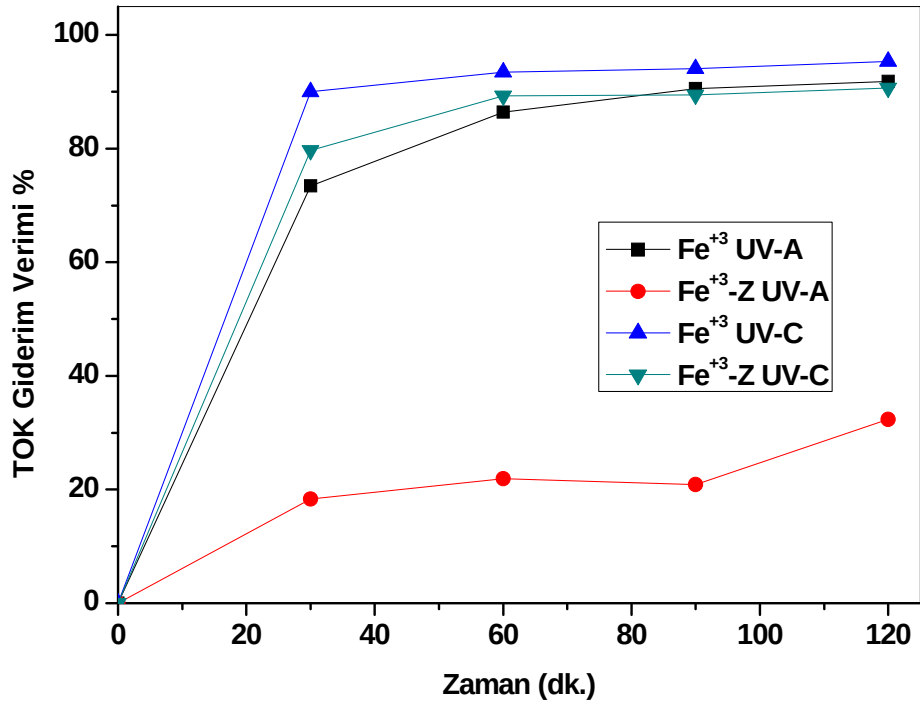
Şekil 6.10. $\text{Fe}^{+2}\text{-B}$ Ve Fe^{+2} İyonu Katalizörlüğünde Yapılan Proseslerin TOK Giderim Verimi.

Tablo 6.1 ve Şekil 6.10 daki değerlerden görüldüğü üzere yalnızca $\text{Fe}^{+2}\text{-B}$ katalizörü UV-A ışığı altında diğerlerine göre daha düşük verim vermektedir.

Tablo 6.2. $\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$ ve Fe^{+3} İyonu Katalizörlüğünde Yapılan Çalışmaların TOK Giderim Verimi

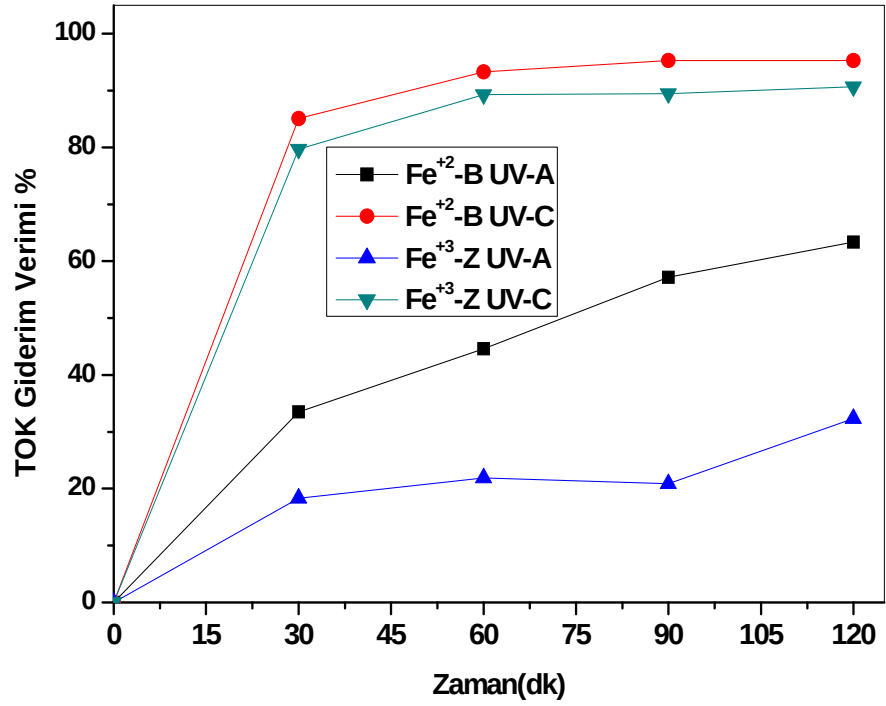
t (dk.)	500 ml numune, 15mmol H_2O_2 - 35°C TOK Verimi (%)			
	UV-A		UV-C	
	Heterojen ($\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$)	Homojen (Fe^{+3})	Heterojen ($\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$)	Homojen (Fe^{+3})
0	0	0	0	0
30	18.3± 1.2	73.4± 0.8	79.7± 0.8	90.0± 0.5
60	21.9± 1.0	86.4± 0.8	89.3± 0.6	93.5± 0.4
90	20.9± 1.2	90.6± 0.7	89.5± 0.6	94.1± 0.4
120	32.3± 1.1	91.8± 0.5	90.7± 0.4	95.4± 0.3

Z*:Zeolit



Şekil 6.11. $\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$ ve Fe^{+3} İyonu Katalizörlüğünde Yapılan Proseslerin TOK Giderim Verimi.

Tablo 6.2. ve Şekil 6.11 daki değerlerden görüldüğü üzere Aynı şekilde yalnızca $\text{Fe}^{+3}\text{-Z}$ katalizörü UV-A ışığı altında diğerlerine göre daha düşük verim vermektedir.



Şekil 6.12 Heterojen Katalizörlerin TOK Verimleri

Şekil 6.12 de ise heterojen katalizörlerin TOK verimlerinin kıyaslandığı grafik verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere heterojen katalizörler UV-C ışığı altında daha yüksek verim göstermektedirler. Ancak Fe²⁺-B katalizörü UV-A ışığı altında Fe³⁺-Z katalizörüne göre daha yüksek verim vermektedir.

7.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Tekstil Endüstrisine ait banyo boyama atıksuyu Fe^{3+} iyonu ile modifiye edilmiş Zeolit, Fe^{2+} iyonu ile modifiye edilmiş Beydellit mineralleri varlığında fotokatalitik oksidasyonu ile giderim verimleri incelenmiştir. Zeolit üzerine yüklü Fe^{+3} , Beydellit üzerine yüklü Fe^{+2} iyonlarının giderim verimleri incelenmiş ve homojen foto Fenton prosesi ile verim karşılaştırması yapılmıştır. Çalışmada güneş enerjisi verimliliğinden yararlanmak amacıyla UV-A dalga boyunda çalışılmış ve UV-C dalga boyu ile kıyaslama yapılmıştır.

UV-A ışığı varlığında 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Fe^{+2} yüklü Beydellit'in (%97), Fe^{+3} yüklü Zeolit'e (%89) göre nispeten daha iyi giderim verimi sağladığı görülmüştür, ancak her iki katalizörle UV-C ışığı varlığında çok daha kısa süre (15 dk) sonunda % 95 üzerinde renk giderim verimi gözlenmiştir. Her iki iyonun mineral olmadan kullanıldığı homojen proseslerde ise her iki ışık dalga boyunda 120 dk.'lık süre sonunda aynı şekilde tam giderim verimine ulaşılmıştır. Homojen ve heterojen proseslerde genel olarak UVC dalga boyunda daha iyi verim elde edilmekle birlikte, birbirine çok yakın oranlarda seyreden giderim verimlerinden yalnızca Fe^{3+} yüklü Zeolit' in UV-A dalga boyunda verdiği %89' luk verim ile en düşük sonuç veren ve en yavaş ilerleyen proses olarak değerlendirilebilmektedir.

Yapılan toplam organik karbon (TOK) ölçümlerinde ise yine aynı şekilde UV-C ışığı altında Fe^{3+} Beydellit ile gerçekleşen procesten daha yüksek sonuç elde edilmiştir. UVC dalga boyunun enerjisinin daha yüksek olması nedeniyle foto Fenton reaksiyonlarında UVA dalga boyuna göre daha yüksek verimin gerçekleştiği bilinmektedir.

Minerallerle yarı iletken katalizörler kıyaslandığında; UV-A dalga boyunda en Fe^{+3} iyonu ve Fe^{+2} - B katalizörü ile gerçekleşen proceste hemen hemen aynı verimin

sağlandığı görülmektedir. UV-C dalga boyunda ise Fe yüklü mineraller ile Fe iyonların birbirine çok yakın giderim verimleri sağlamışlardır.

Fe+2- B kullanılarak UV-A ışığı altında yapılan çalışma tekrar kullanılabilirliği açısından değerlendirildiğinde her ne kadar verim değeri her kullanımda düşse de yeniden kullanılabilirlik açısından uygun olduğu gözlenmiştir.

Yapılan toplam organik karbon (TOK) ölçümlerinde ise; Fe yüklü mineraller ile heterojen ve homojen foto Fenton proseslerinde UV-C dalga boyunda UV-A' ya göre daha iyi TOK verimi elde edilmiştir.

7.2. Öneriler

- Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak atıksuların giderim verimlerinin araştırılması.
- Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyon parametrelerinin ve uygulaması yapılan arıtım sisteminin renk giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.
- Farklı iyon ve iyon karışımlarının zeolit ve beydellit üzerine farklı şartlar ve konsantrasyonlarda yükleme yapılarak, zeolit ve beydellit üzerindeki yüklü miktarların oksidasyon prosesi üzerine etkilerinin araştırılması.
- Heterojen foto oksidasyon prosesinde farklı kil mineralleri üzerine yüklenecek farklı iyon tipleri kullanılarak boyar maddelerinin giderim verimlerinin incelenmesi.
- Farklı katalizörlerinde tekrar kullanılabilirliği incelenmesi.

KAYNAKLAR

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

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, İzmir, 1998.

Ames, L.L. Jr. The Cation Sieve Properties Of Clinoptilolite, 1960

Amat, A. M., Arques, A., Miranda' M. A., and Seguí, S. Photo-Fenton Reaction For The Abatement Of Commercial Surfactants in A Solar Pilot Plant, 2004

Alaton, İ. A., ve Gürses, F. Penisilin Prokain G., Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton –Benzeri ve Foto-Fenton –Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, SKKD 14 (1), 11-16. 2004

Arslan, I. Treatment of Reactive Dye-Bath Effluents by Heterogeneous and Homogeneous Advanced Oxidation Processes, The degree of Doctor of Philosophy in Environmental Technology, Bogazici University, 2000

Ataman G., Batı Anadolu Zeolitleri Oluşumları. Yerbilimleri, 3, 85-94, 1997.

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

Bahnemann, D. Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications, Applied Catalysis B: Environmental 77: 445–459, 2004

Bali, U., Catalkaya, E. and Sengul, F. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 Using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe⁺²: A Comparative Study, Journal of Hazardous Materials B, 114, 159-166. 2004

Bandara, J., Morrisson, C., Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P. Degradation Of Concentrated Solutions Of Organe II Kinetics And Quantum Yield For Sunlight Induced Reactions Via Fenton 57-66 1996

Barbara, A., Southworth, Hydroxyl Radical Production Via The Photo-Fenton Reaction in Natural Waters 2002

Barlas, N. Bulletin Of Environmental Contamination and Toxicology, 62, 278-285 1999

Başer, I. ve İnancı, Y. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, 47-52, 35-37, 90-187 1990

Bektas, N., Kara, S. Removal Of Lead From Aqueous Solutions By Natural Clinoptilolite: Equilibrium And Kinetic Studies 39 189–200 2004

Besson, G., Tchoubar, D. Determination du groupe de symétrie du feuillet élémentaire de la beidellite. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris 275, 633–636 1972

Best-Piá, A., Mendoza-Roca, J. A., Alcaina-Miranda, M. I., Iborra-Clar, A. and M. I. Iborra-Clar, Reuse Of Wastewater Of The Textile Industry After its Treatment With A Combination Of Physico-Chemical Treatment And Membrane Technologies Department Of Chemical And Nuclear Engineering, Universidad Politécnica of Valencia, Spain, 2002

Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadel, P., Klapyta, Z. Acid-Activated Organoclays: Preparation, Characterization And Catalytic Activity Of Acid-Treated Tetraalkylammonium-Exchanged Smectites. Langmuir 13, 6473–6479 1997

Bhatia S., Zeolite Catalysis: Principles and Applications, Chapter 2, CRC Pres, Inc. Boca Raton, Florida, 1989.

Birgöl, A. ve Akal, S. (Araştırma Notu) Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması. Ekoloji Dergisi, 62:72-80. 2007

Bolton, Jr. Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc. Ayr, Ontario, Canada, (also published in:Europe,Photochem , Assoc Newsl. No:66:9-36. 1999

Bolton, J. R. Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, p. 40 2001

Burrows, HD., Canle, LM., Santaballa, JA. Stenken S, Reaction pathways and mechanism of Photodegradation of pesticides. Journal of Photochemistry and Photobiology, 67, 71-108. 2002

Catrinescua, C., Teodosiua, C., Macoveanua, M., Mische-Brendl J. and Le Dred R. Catalytic wet proxide oxidation of Phenol over Fe-exchanged pillered beidellit , Water Research 37 1154–1160. 2003

Chamarro, E., Marco, A. and Espluga, S., Use of Fenton Reagent To Improve Organic Chemical Biodegradability, Water Research, 35, 4, 1047-1051, 2001

Chen, G.H., Lei L.C., Hu X.J., Yue P.L., Kinetic Study into The Wet Air Oxidation Of Printing And Dyeing Wastewater, Sep. Purif. Technol. 31, 1, 71-76, 2003

Chu, W., Chan, K.H. , Kwan C.Y. and Lee, C.K. The System Design of UV-Assisted Catalytic Oxidation Process—degradation of 2,4-D, Chemosphere 57: 171–178. 2004

Cserha'ti T. and Orob G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A Review Esther Forgacs. 2004

Çoban F. Türkiye Jeoloji Bülteni Geological Bulletin of Turkey Cilt. 425 Sayı 1,47-55, 1999

Daneshvar, N., Rabbani, M., Modirshahla, N., Behnajady, M.A., Photooxidative Degradation Of Acid Red 27 In A Tubular Continuous-Flow Photoreactor : Influence Of Operational Parameters And Mineralization Products, *Journal of Hazardous Materials* 118(1-3):155-160, 2005.

De A. K., Chaudhuri B, Bhattacharjee S., Dutta BK, Enstimation of OH● Radical Rate Constant for Phenol and Chlorinated Phenols using UV/ H₂O₂ Photo Oxidation, *J.Hazard Mat.B* 64:91-104, 1999

Devipriya, S. and Yesodharan, S. “Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water” Solar energy materials and solar cells 86/3: 309-348. 2004

Diler, E. Sulu Ortamda bulunan Azo Boyar Maddelerinin Foto-Katalitik Oksidasyon Yöntemi ile Parçalanması ve Kinetik Parametrelerinin Belirlenmesi Yük. Lis. Tezi. Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Adana, 2010

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

DPT Sekiz Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.

Dyer, A., An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, 149 p., 1988.

El-Moselhy, M. M., Photo-degradation of acid red 44 using Al and Fe modified silicates Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University, Nasr City, Cairo, Egypt, 2009

Ekizoğlu, D. Demir III (Fe^{+3}), Demir II (Fe^{+2}), Bakır II (Cu^{+2}), Seryum IV (Ce^{+4}) iyonları ve bu iyonların karışımı ile modifiye edilmiş zeolit minerali varlığında azo boya çözeltisinin heterojen foto oksidasyonu. Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. Gebze, 2008

Esenli, F. ve Özpeker I., Gördes Çevresindeki Neojen Havzanın Zeolitik Diyajenezi ve Hoylandit-Klinoptilolitlerin Minerolojisi, *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, 8, 1-18, 1993.

Forgacs, E., Cserhádi T., Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters Research Laboratory of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences Hungary, 2004

Fung, P.C., Huang Q., Tsui S.M. and Poon C.S. Treatability Study of Organic and Colour Removal in Desizing/Dyeing Waste Water by UV/US System Combined with Hydrogen Peroxide, Fourth International Symposium on Waste Manengmt Problems in Agro-Industries, İstanbul, 37-44. 1998

Garcia, J. C. and at al. Comparative Study of the Degradation of Real Textile Effluents by Photocatalytic Reactions Involving UV/ TiO_2 / H_2O_2 and UV/ Fe^{+2} / H_2O_2 Systems, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 105-110. 2007

Ghiselli, G., Wilson, J. F., Marta, L. I.; Héctor M. D.; Destruction of EDTA Using Fenton and Photo-Fenton-like Reactions Under UV-A irradiation, vol.167, 2004

Gogate, P. R. and Pandit, A. B. A Rewiev of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I:Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551. 2004a

Gottardi, G. and Gali, E., Natural Zeolites, Mineral and Rock, Springer Verlag,18, 409 p., 1985.

Gouvêa, C.A.K., Wypych, F., Moraes S.G., Durán, N., Nagata, N. and Peralta–Zamora, P. Semiconductor – Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution, Chemosphere, 40, 433-440. 2000

Gönüllü, M.T. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü İstanbul, 2004.

Gülkaya I., Yük. Lis. Tezi, ODTÜ, Ankara, Treatment of Carpet Dying Wastewater By Fenton's Reagent, 2001

Gürsoy B. H. ve ark.(2007) Advanced Oxidation Of Azo Dye Synthesis Waste water With Fenton Process, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Fakültesi, Çevre Mühendisliği.

Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S. and Whiting, A. UV/Visible Spectroscopic Studies of the Effects of Common Salt and Urea upon Reactive Dye Solutions, Dyes and Pigments, Chemosphere 41: 137-142. 1999

Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, *Catalysis Today* 53: 115-129, 1999

Hermanutz, F., Oppermann, W., Gahr F. Ozonation - An Important Technique To Comply With New German Laws For Textile Waste-Water Treatment, Water Science And Technology , 30, 255-263. 1994

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

Hsueh, Y.H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Degradation of Azo Dyes Using Low Iron Concentration Of Fenton And Fenton-Like System, 58 ,1409–1414. 2005

Ihara, I., Kanamura, K., Shimada, E. High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the

Treatment of Landfill Leachate, Ieee Transactions On Applied Superconductivity, 14-2, 1558-1560. 2004

Irmak, S., Fenolik Bileşiklerin Sulu Ortamda Foto Fenton Yöntemiyle Parçalanmalarının incelenmesi Çukurova Üniversitesi Adana, 2000

İnce, N.H. ve Tezcanlı, G. Treatability of Textile Dyebath Effluents by Advanced Oxidation: Preparation for Reuse, Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, İstanbul, 113-120. 1998

Joseph, J., Pignatello, Oliveros, E., MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, 2006

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

Kabayev, M., Kazakeviciute, G., Plasma and UV Excimer Treatment of Textile Materials, COST 628 meeting, Bucharest, 2005.

Kang, S.F. and Chang, H.M. Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent, Water Science and Technology, 36 (12), 215-222. 1997

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

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

Keser, S.G. Demir III (Fe^{+3}), Demir II (Fe^{+2}) İyonları İle Modifiye Edilmiş Beydellit Minerali Varlığında Azo Boya Cozeltisinin Heterojen Foto Fenton Oksidasyonu, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. Gebze, 2009.

Kim, SM, Vogelpohl, A., Degradation Of Organics Pollutant By The Photo-Fenton Process 187-189 1998

**KNeuartige, S. Xenon und Xenon /Quecksilber –Lampen VUV/U Spetralbereich
Dissertation, University Fredericiana Karlsruhe, Germany, 1991**

Kobyas, M., Can, O. T., Bayramoğlu, M. Treatment Of Textile Wastewaters By Electrocoagulation Using Iron And Aluminum Electrodes, Department of Environmental Engineering, Engineering Faculty, Gebze Institute of Technology, Gebze, 2003

Konstantinou K., Triantafyllos A. A.(2003) TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A Review Ioannis.

Köktürk, U. Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bornova, İzmir, 1995.*

Kuhn, H., Braslavsky, S., Schmidt R Chemical Actinometry Pure Appl.Chem. 1989

Kuşvuran, E., Comparison Of Several Advanced Oxidation Processes For The Decolorization Of Reactive Red 120 Azo Dye in Aqueous Solution, Journal of Hazardous Materials B109 85–93. 2004

Laren, J.R. Mc and Farquhar, G.J. Factors affecting ammonia removal by clinoptilolite. *J Env. Eng. Division* pp. 429-443. 1973

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. Photochemical Processes For Water Treatment. Chem. Rev.93, 671 1993

Linsebigler, A.L., Lu G. and Yates, Jr. J.T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results, Chem. Rev., 95, 735-758. 1995

Lin, JH., Chen, WD. Characterization And Properties Of Urushiol Polymer Containing Boron-Nitrogen Coordinate Bond, Chinese Journal Of Polymer Sc, 15, 305-310 1997

Lin, S.H., Lai, C.L. Kinetic Characteristics of Textile Wastewater Ozonation Infludizied and Fixed Activated Carbon Beds, *Water Research*, 34, 3, 763-772, 2000.

Low, KS., Lee, CK. Quaternized Rice Husk as Sorbent For Reactive Dyes, Bioresource Technology, 61, 121-125 1997

Lu, MingChun, Chen, JongNan, Liou, MingJer Oxidation of TNT by Photo-Fenton Process. 1107–1114 2004

Malandrino, M., Abollino, O., Giacomini, A., Aceto, M., Mentasti, E. Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands. J Colloid Interf Sci 299:537–546 2006

Maness, P.C., Smolinski, S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum, E.J., Jacopy W.A., Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction. Toward an Uderstading of Its Killing Mechanism, *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9), 4094-4098, 1999.

Meric, S., Selcuk, H. And Belgiorno, V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes, *Water Research* , 39 (2005) 1147–1153. 2004

Meshko, V., Markorska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A. E., Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite, *Water Res.* 35 (14): 3357-3366, 2001.

Metzger, W. and Falkenstein, Z. Development of an Excimer UV Light Source System for Water Treatment, Conference Proceedings of the first International Congress on Ultraviolet Technologies, International Ultraviolet Assoc.(IUVA)June 14-16, Washington DC, electronic release. 2001

Muruganandham, M. and Swaminathan, M. Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe⁺² Processes-A Comparative Study, Separation and Purification Technology, 48, 297-303. 2006

Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., ZilioGrandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewater. 1996

Ollis, D.F., Photocatalysis and Environment Trends and Applications, *In Schiavello M (Editor), Kluwer Academic, Dordrecht., 663, 1998.*

Oneill, C., Hawkws, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S. and Wilcox S. J. Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye, Water Research, 34(8), 2355-2361. 2000a

Oneill, C., Lopez, A., Esteves S., Hawkes F. R., Hawkes D.L. and Wilcox, S. Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent, Applied Microbiology and Biotechnology, 53, 249-254. 2000b

Öncel, M.S. Adsorption Of Copper(II) From Aqueous Solution By Beidellite, Environ Geol ,55,1767–1775. 2008

Öncel, M.S., Bektaş, N., Etcı, Ö. Single And Binary Adsorption Of Lead And Cadmium Ions From Aqueous Solution Using The Clay Mineral Beidellite. Environ Earth Sci DOI 10.1007/s12665-009-0338-4 2009

Pala, A., Environmental impact assessment of a water supply dam in Turkey, 4th International Conference on Headwater Control, APR, 1998 MERANO, ITALY 209-219 1998

Park, J.H., Cho, I.H. and Chang, S.W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment, Journal of Environmental Science and Health Part B, 41, 109-120. 2006

Parsons, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, Cornwall, UK, 86-96, 2004.

Pelegri, R., Peralta-Zamora, P., de Andrade, AR, Reyes, J., Duran, N., Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation Of Reactive Dyes 1999

Perkins, W.S., Walsh W.K., Reed I.E. and Namboodri C.G.A., A Demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist* 28(1): 31-37, 1996

Raquel, F., Nogueira, P., Alam, G., Trov O. and Daniela, F. Mod_Solar Photodegradation of Dichloroacetic Acid and 2,4-dichlorophenol Using an Enhanced Photo-Fenton Process, *Chemosphere* 48: 385–391. 2002

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247- 255. 2001

Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M. Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416. 1999

Scandola, F. and Balzani V. Interaction Between Light And Matter. Photochemistry, Ch 2, 9-44. 1988

Serpone, N., Kirk–Othmer, Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons, Photocatalysis Web Edition, Socha K. Treatment of Textile Effluents, Textile Month, 12, 52-56. 1991

Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4), 335-356. 1998

Sörensen, M. and Frimmler, F. H. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: Influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonate, Water Research, 31(11), 2885-2891. 1997

Su Kirliliği Kontrol YönetmeliğiYayımlandığı Resmi Gazete, Sayı: 25687, 2004

Stylidi, M., Vondorides D.I. and Verkios X.E. (2003) Appl. Catal B40, 271 .

Şekerci, S. ve Çerezci, O. Çevremizdeki Radyasyon ve Korunma Yöntemleri, B.Ü. Yayınları, 42-45. 1997

Şentürk, E. Demir (Fe⁺³) İle Modifiye Edilmiş Zeolit Katalizi İle Azo Boya Çözeltisinin Fotooksidasyonu, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. Gebze, 2004

Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T. Photocatalytic Degradation Of Commercial Azo Dye 327-333 2000

Tekbaş, M. Dispers Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Giderimi, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D. Gebze, 2007

Toröz, İ., Altay, A., Turan, M., Kınacı, C. ve Demir A. İstanbul'da Tekstil Endüstrisinin Atıksu Miktar ve Özellik Yönünden Değerlendirilmesi, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 29-35, 1998

Uzal, N., Yılmaz, L. ve Yetiş Ü. İndigo Boyama Atıklarının Ön Arıtımı: Kimyasal Çöktürme Ön Filtrasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması. 6. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, 429-437. 2005

Vandevivere, P.C., Bianchi R. and 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

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

Vlyssides, AG, Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, PK., Zorpas, AA. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, Wsate Manegment, 20, 569-574 2000

Wang, Y.,Solar Photocatalytic Degradation of Eight Commercial Dyes in TiO₂ Suspension 990-994 2000

Wei, T. and Wan, C. Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Phenol on TiO₂ Surface, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 69(2), December , 241-249. 1992

Weir, A. H. ve Greene-Kelly, R., Beidellite. The American Mineralogist. 47, 137-146. 1962

Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G. The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41. 1998

www.cie.co.at

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

Xu, X., Li, H., Wang, W., Gu, J. Degradation of Dyes in Aqueous Solutions By The Fenton Process 57 595–600 2004

Yamazaki, S., Matsunaga, S., Hori, K. Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Water Using TiO₂ pellets 1022-1028 2001

Yasar, A., Ahmad, N. and Khan, A. A. Energy Requirement of Ultraviolet and AOPs for the Post-Treatment of Treated Combined Industrial Effluent, Coloration Technology, 122, 201-206. 2006

Young, L. and Yu, J. Ligninase-catalysed Decolorization of Synthetic Dyes, Water Res ,31, 1187.- 1193 1997

Zhou, H. and Smith, D. W., Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ.Eng. Sci.*, 1, 247-264, 2002.

Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1991

EKLER

DENEYSEL ÖLÇÜMLERDE ÖRNEK STANDART SAPMA HESAPLARI

Örnek-1

Tablo 1. Şekil 6.1. farklı katalizörler eşliğinde renk giderim verimlerine ait ölçüm sonuçları ve standart sapma verileri

<i>Zaman</i>	<i>1. Ölçüm</i>	<i>2. Ölçüm</i>	<i>3. Ölçüm</i>	<i>Standart Sapma</i>
0	0	0	0	0
15	13.5	13.1	13.3	± 0.2
30	25.5	25.1	25.3	± 0.2
45	44.7	44.3	44.2	± 0.3
60	65.1	65.6	65.2	± 0.3
75	86.3	85,7	86.0	± 0.3
90	96.7	96.5	96.9	± 0.2
105	99.2	98.9	99.2	± 0.2
120	99.9	99.8	99.8	± 0.1

Yukarıdaki tabloda RO 49 boyar maddesinin renk gideriminde kullanılan katalizörlerden Fe⁺²- B ' e ait renk giderim ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan verim değerleri ve standart sapma verileri örnek olarak verilmiştir.

Örnek -2

Tablo 2. Şekil 6.2 Farklı pH değerlerinin heterojen foto fenton üzerindeki etkisine ait ölçüm sonuçlarının standart sapma verileri

Tablo 2.a. pH: 3.2

<i>Zaman</i>	<i>1. Ölçüm</i>	<i>2. Ölçüm</i>	<i>3. Ölçüm</i>	<i>Standart Sapma</i>
0	0	0	0	0,0
15	57.4	57.5	57.4	± 0.1
30	81.8	81.6	81.7	± 0.1
45	94.6	94.5	94.6	± 0.1
60	95.4	95.3	95.2	± 0.1
75	95.6	95.5	95.8	± 0.2
90	95.9	95.8	95.7	± 0.1
105	95.8	95.9	95.8	± 0.1
120	97.6	97.5	97.8	± 0.2

Tablo 2.b. pH: 5.0

<i>Zaman</i>	<i>1. Ölçüm</i>	<i>2. Ölçüm</i>	<i>3. Ölçüm</i>	<i>Standart Sapma</i>
0	0	0	0	± 0
15	34.2	34.1	33.8	± 0.2
30	58.5	58.7	58.4	± 0.2
45	79.5	79.2	79.3	± 0.2
60	92.3	92.0	92.1	± 0.2
75	95.6	95.4	95.5	± 0.1
90	98.2	97.9	98.0	± 0.2
105	98.6	98.5	98.6	± 0.1
120	98.7	98.6	98.8	± 0.1

Tablo 2.c. pH:7.0

<i>Zaman</i>	<i>1. Ölçüm</i>	<i>2. Ölçüm</i>	<i>3. Ölçüm</i>	<i>Standart Sapma</i>
0	0	0	0	0
15	26.8	26.6	26.7	± 0.1
30	39.4	39.2	39.3	± 0.1
45	57.6	57.7	57.5	± 0.1
60	68.9	68.7	68.7	± 0.1
75	81.5	81.4	81.6	± 0.1
90	87.4	87.6	87.5	± 0.1
105	93.2	93.1	93.0	± 0.1
120	95.4	95.2	95.3	± 0.1

Tablo 2.d. pH:9.0

<i>Zaman</i>	<i>1. Ölçüm</i>	<i>2. Ölçüm</i>	<i>3. Ölçüm</i>	<i>Standart Sapma</i>
0	0	0	0	0.0
15	20.5	20.7	20.6	± 0.1
30	33.4	33.3	33.2	± 0.1
45	44.3	44.5	44.2	± 0.2
60	59.9	59.8	59.7	± 0.1
75	65.8	65.7	65.6	± 0.1
90	77.8	77.9	77.7	± 0.1
105	86.4	86.6	86.7	± 0.2
120	91.2	91.3	91.1	± 0.1

ÖZGEÇMİŞ

2001 yılında Gebze Anadolu Lisesinden mezun oldum. 2002 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği lisans programına başladım. 2005–2006 eğitim öğretim yılında Odense University College of Engineering- Danimarka’da Erasmus değişim programı kapsamında Çevre Mühendisliği alanında eğitim aldım. 2008 yılında lisans programından mezun olduktan hemen sonra, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans programına başladım. Aynı zamanda özel bir çevre danışmanlık firmasında Çevre Mühendisi olarak çalıştım. Halen bu bölümde Yüksek Lisans programına devam etmekteyim.