

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

**BOYAR MADDE İÇEREN ATIK SULARIN**  
**ARITIMINDA FARKLI FOTOKATALİTİK**  
**OKSİDASYON PARAMETRELERİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**Çiğdem ŞAFAK SAĞLAM**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2008**

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

**BOYAR MADDE İÇEREN ATIK SULARIN**  
**ARITIMINDA FARKLI FOTOKATALİTİK**  
**OKSİDASYON PARAMETRELERİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**Çiğdem ŞAFAK SAĞLAM**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

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

## ÖZET

**TEZ KONUSU: Boyar madde içeren atık suların arıtımında farklı oksidasyon parametrelerinin araştırılması**

**YAZAR ADI: Çiğdem ŞAFAK SAĞLAM**

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ticari tekstil boyar maddelerden olan Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180 – mono azo) sulu çözeltisinin düşen film reaktörde fotokatalitik oksidasyon performansını saptamak ve oksidasyona etki eden parametreleri araştırarak optimum koşulları belirlemek için fotokatalitik oksidasyonla renk giderim verimleri ve mineralizasyon çalışmaları yapılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon performansı üzerinde etkisi olduğu bilinen lamba tipi, katalizör tipi, katalizör yükü ve başlangıç boya konsantrasyonu bu çalışmada incelenen parametrelerdir.

Düşen film reaktörde fotokatalitik oksidasyon prosesi, farklı iki ultraviyole lamba (UV-A ve UV-C) ve değişik yarı iletken fotokatalizörler ( $\text{TiO}_2$  P-25,  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV 100,  $\text{TiO}_2$  Tronox, ZnO Fluka ve ZnO Sigma) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Remazol Brilliant Red F3B için fotokatalitik oksidasyon prosesinde uygun katalizör ve lamba tipi seçimi, katalizör yükü, başlangıç boya konsantrasyonu parametreleri incelenmiştir. Renk giderim verimleri boyar madde konsantrasyonlarının spektrofotometrik ve fotometrik absorbans ölçümleriyle, organik madde giderimi ise TOK analizi ile saptanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri sonucunda RR 180 için kullanılan katalizörler arasında ZnO Fluka'nın hem UV-A'da hem de UV-C'de en yüksek fotokatalitik renk giderim verimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Kataliz yükünün 1.5 g/L den itibaren çok fazla giderim verimine katkısı olmadığı aksine daha yüksek miktarlardaki kataliz yüklemesinin verimde düşüşe neden olduğu; başlangıç boya konsantrasyonun artmasıyla giderim veriminin düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca deneysel veriler yalancı birinci derece hız modeli ve Langmuir – Hinshelwood izoterm kinetik modeli ile

açıklanmıştır. Mineralizasyon sonucu verimi incelendiğinde TOK giderim verimlerinin belirlenen süre için düşük kaldığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Azo boya,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , UV-A, UV-C, düşen film reaktör, fotokataliz, fotokatalitik degradasyon, Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli

## SUMMARY

**TITLE:** Investigation of different photocatalytic oxidation parameters in treatment of dye solutions

**AUTHOR:** Çiğdem ŞAFAK SAĞLAM

In this study, the photocatalytic oxidation performance of the aqueous solutions of Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180 – mono azo), a common commercial dyestuff in textile applications, was investigated. The parameters affecting photocatalytic degradation performance i.e. wavelength and semi-conductor catalyst type, catalyst loading and dye concentration were performed in order to identify optimum conditions. Mineralization performance was determined based on organic matter removal by TOC analysis.

Photocatalytic oxidation was carried out in a falling film reactor, using two different type ultraviolet lamps (UV–A and UV–C) and five different semiconductor photocatalysts ( $\text{TiO}_2$  P–25,  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV 100,  $\text{TiO}_2$  Tronox, ZnO Fluka and ZnO Sigma).

As a result of photocatalytic oxidation experiments, it was observed that among the five different catalyst types, ZnO Fluka showed the highest photocatalytic decolorization efficiency under both UV–A and UV–C lamp types. Therefore, UV-A lamp type and ZnO Fluka were selected for the evaluation of catalyst loading. Optimum catalyst loading was found out as 1.5 g/L. For both lamp types it is figured out that color removal efficiencies were decreased with increasing dye concentrations. In addition, experimental data was evaluated using pseudo first order rate model and the Langmuir-Hinselwood kinetic model. On the other hand, TOC mineralization efficiency required more time than color removal efficiency.

**Keywords:** Azo dye,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , UV-A, UV-C, falling film reactor, photocatalyst, photocatalytic degradation, Langmuir-Hinshelwood kinetic model

## TEŞEKKÜR

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

Laboratuar çalışmalarımda destek veren Arş. Gör. Mesut TEKBAŞ, Arş. Gör. Mahir İNCE ve Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK'e,

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince desteklerini gösteren sayın Yrd.Doç.Dr. Salim ÖNCEL, Doç.Dr. Güleda ENGİN ve Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ'a,

Hayatımın her noktasında desteklerini ve yardımlarını gösteren aileme ve çalışmalarım boyunca beni cesaretlendiren, her türlü destek ve anlayışını esirgemeyen eşim H. Derya SAĞLAM'a ,

Samimi olarak en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çiğdem ŞAFAK SAĞLAM

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                                                                              | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>ÖZET</b>                                                                                                  | iv    |
| <b>SUMMARY</b>                                                                                               | v     |
| <b>TEŞEKKÜR</b>                                                                                              | vi    |
| <b>İÇİNDEKİLER</b>                                                                                           | vii   |
| <b>SIMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b>                                                                        | x     |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>                                                                                       | xii   |
| <b>TABLolar DİZİNİ</b>                                                                                       | xiv   |
| <b>1. GİRİŞ</b>                                                                                              | 1     |
| 1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi                                                                               | 1     |
| 1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı                                                                             | 5     |
| <b>2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ VE TEKSTİL KAYNAKLI ATIKSULARIN ÖZELLİKLERİ, BOYAR MADDELER ve ARITIM METOTLARI</b> | 6     |
| 2.1. Tekstil Endüstrisi                                                                                      | 6     |
| 2.1.1. Dünyada ve Türkiye’de Tekstil Endüstrisi                                                              | 9     |
| 2.1.2. AB Çerçevesinde Tekstil Sektörü                                                                       | 11    |
| 2.2. Tekstil Kaynaklı Atıksuların Özellikleri                                                                | 13    |
| 2.3. Boyama, Boyar Maddeler ve Yapısal Özellikleri                                                           | 20    |
| 2.3.1. Boyar Maddelerin Gruplandırılması                                                                     | 23    |
| 2.3.1.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler                                                            | 24    |
| 2.3.1.2. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler                                                             | 32    |
| 2.4. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atıksuların Arıtım Metodları                                                | 37    |
| 2.4.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri                                                                           | 38    |
| 2.4.2. Fiziksel Arıtma Yöntemleri                                                                            | 41    |
| 2.4.2.1. Adsorpsiyon                                                                                         | 41    |
| 2.4.2.2. Membran Filtrasyonu                                                                                 | 42    |
| 2.4.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri                                                                            | 45    |
| 2.4.3.1. Kimyasal Oksidasyon                                                                                 | 45    |
| 2.4.3.2. Kimyasal Redüksiyon                                                                                 | 48    |
| 2.4.3.3. Kimyasal Koagülasyon                                                                                | 48    |
| <b>3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ</b>                                                                        | 50    |

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri                                | 52        |
| 3.1.1. Fenton Prosesleri                                                | 53        |
| 3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri                                  | 54        |
| 3.1.3. UV/Fe <sup>3+</sup> - Oksalat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>      | 55        |
| 3.1.4. Ozon Su ve O <sub>3</sub> /UV Sistemi                            | 56        |
| 3.1.5. Mn <sup>2+</sup> /Oksalik Asit/Ozon                              | 57        |
| 3.1.6. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fotolizi                           | 58        |
| 3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri                              | 59        |
| 3.3. Katalizörler                                                       | 66        |
| 3.4. UV Aydınlatması                                                    | 69        |
| 3.5. Reaksiyon Kinetiklerine Etki Eden Fiziksel Parametreler            | 74        |
| 3.5.1. Kataliz Yüğü                                                     | 74        |
| 3.5.2. Dalga Boyu                                                       | 75        |
| 3.5.3. Başlangıç Konsantrasyonu                                         | 75        |
| 3.5.4. Sıcaklık                                                         | 76        |
| 3.5.5. Radyan Akı                                                       | 76        |
| 3.5.6. Kuantum Verimi                                                   | 77        |
| 3.5.7. Oksijen Basıncının Etkisi                                        | 77        |
| 3.6. Farklı İOP Reaktörleri                                             | 77        |
| 3.7. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesleri                                | 79        |
| 3.8. Fotokatalitik Oksidasyon Yönteminin Tekstil Sektöründe Uygulanması | 80        |
| <b>4. MATERYAL ve METOD</b>                                             | <b>85</b> |
| 4.1. Deneysel Çalışma                                                   | 85        |
| 4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller                                  | 85        |
| 4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzenegi                                    | 86        |
| 4.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler                                    | 88        |
| 4.2.3. Remazol Brilliant Red F3B                                        | 89        |
| 4.2.4. Kullanılan Diğer Ekipmanlar                                      | 89        |
| 4.3. Deneysel Metot                                                     | 90        |
| 4.4. Analiz Metodu                                                      | 91        |
| <b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ</b>                                             | <b>94</b> |
| 5.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler                   | 94        |
| 5.1.1. Katalizör ve Lamba Tipi Seçimi                                   | 94        |
| 5.1.2. Kataliz Yüğü                                                     | 100       |

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu                          | 102 |
| 5.1.4. Fotokatalitik Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi | 108 |
| 5.1.5. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon              | 109 |
| <b>6. SONUÇ ve ÖNERİLER</b>                                   | 111 |
| <b>KAYNAKLAR</b>                                              | 114 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                                               | 122 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simge</u>    | <u>Açıklama</u>                           | <u>Birim</u>                          |
|-----------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|
| A               | Alıcı                                     | [-]                                   |
| BET             | Yüzey Alanı                               | [m <sup>2</sup> /g]                   |
| BOİ             | Biyolojik Oksijen İhtiyacı                | [mg O <sub>2</sub> /L]                |
| CB              | İletkenlik Bandı                          | [-]                                   |
| CE              | Akım Verimi                               | [-]                                   |
| C <sub>0</sub>  | Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu          | [mg/L]                                |
| C <sub>t</sub>  | Boyanın t Zaman Sonraki Konsantrasyonu    | [mg/L]                                |
| COD             | Kimyasal Oksijen İhtiyacı                 | [mg O <sub>2</sub> /L]                |
| D               | Verici                                    | [-]                                   |
| DC              | Doğru Akım                                | [A]                                   |
| dk              | Dakika                                    | [-]                                   |
| E <sub>bg</sub> | Enerji Deliği (Band Deliği)               | [-]                                   |
| IPPC            | Entegre Kirlilik Kontrolü Direktifi       | [-]                                   |
| i               | Akım Yoğunluğu                            | [mAcm <sup>-2</sup> ]                 |
| İOP             | İleri Oksidasyon Prosesleri               | [-]                                   |
| k               | 1. Derece Hız Sabiti                      | [s <sup>-1</sup> , dk <sup>-1</sup> ] |
| k <sub>1</sub>  | Adsorpsiyon Katsayısı                     | [Lmg <sup>-1</sup> ]                  |
| k <sub>2</sub>  | Kinetik Hız Sabiti                        | [mgL <sup>-1</sup> dk <sup>-1</sup> ] |
| O <sub>2</sub>  | Oksijen Gazı                              | [mL/dk]                               |
| PCD             | Fotokatalitik Degradasyon                 | [-]                                   |
| pH              | Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu | [-]                                   |
| PO              | Fotokatalitik Oksidasyon                  | [-]                                   |
| r               | Reaksiyon Oranı                           | [mol/s]                               |
| RGV             | Renk Giderim Verimi                       | [%]                                   |
| SC              | Yarı İletken                              | [-]                                   |
| T               | Sıcaklık                                  | [°C]                                  |
| t               | Zaman                                     | [s, dk, h]                            |

|                  |                       |                       |
|------------------|-----------------------|-----------------------|
| TiO <sub>2</sub> | Titanyum Dioksit      | [-]                   |
| TOK              | Toplam Organik Karbon | [mg C/L]              |
| UV               | Ultraviyole           | [-]                   |
| $\lambda$        | Dalga Boyu            | [nm]                  |
| $\lambda_{\max}$ | Maksimum Dalga Boyu   | [nm]                  |
| $\Phi$           | Radyan Akı            | [mWcm <sup>-2</sup> ] |
| $\varphi$        | Kuantum Verimi        | [-]                   |
| V                | Volt                  | [Volt]                |
| VB               | Değerlik Bandı        | [-]                   |
| VIS              | Görünür               | [-]                   |
| ZnO              | Çinko Oksit           | [-]                   |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Şekil</u></b> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1.                | Tekstil Zinciri                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 8                   |
| 2.2.                | Kromofor grupları                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 22                  |
| 2.3.                | Direkt boyar madde örnekleri                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 25                  |
| 2.4.                | Asit boyar madde örnekleri                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 26                  |
| 2.5.                | Bazik boyar madde örnekleri                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 28                  |
| 2.6.                | Sülfür boyar madde örneği                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 29                  |
| 2.7.                | Küp boyar madde örnekleri                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 29                  |
| 2.8.                | Mordant boya örnekleri                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 30                  |
| 2.9.                | Metal-kompleks boyar madde örnekleri                                                                                                                                                                                                                                                                          | 30                  |
| 2.10.               | Ozmos ve ters ozmosun şematik gösterimi                                                                                                                                                                                                                                                                       | 44                  |
| 2.11.               | Elektrodiyalizin Şematik Gösterimi                                                                                                                                                                                                                                                                            | 45                  |
| 3.1.                | Yarı İletken Parçacıkta Hidroksil Radikalinin Oluşum Mekanizması                                                                                                                                                                                                                                              | 60                  |
| 3.2.                | Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler                                                                                                                                                                                  | 63                  |
| 3.3.                | 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 | 65                  |
| 3.4.                | 1600x'de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi                                                                                                                                                                                                                                                         | 68                  |
| 3.5.                | Gün ışığı spektrumu                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 69                  |
| 3.6.                | Fotoreaktörlerde En Yaygın Kullanılan Fotoreaktör Geometrilere                                                                                                                                                                                                                                                | 78                  |
| 4.1.                | UV-A, ve UV-C Dalga Boyu Dağılım Spektrumları                                                                                                                                                                                                                                                                 | 87                  |
| 4.2.                | Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi                                                                                                                                                                                                                           | 88                  |

|      |                                                                                                                                                                                                                |     |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3. | Remazol Brilliant Red F3B'nin Formülü ve Yapısal Özellikleri                                                                                                                                                   | 89  |
| 4.4. | Remazol Brilliant Red F3B İçin Dalga Boyu – Absorbans Eğrisi                                                                                                                                                   | 92  |
| 4.5. | Remazol Brilliant Red F3B İçin Absorbans – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği                                                                                                                                   | 93  |
| 5.1. | Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) UV–A'da Katalizör Tipi Tayini; (b) UV–C'de Katalizör Tipi Tayini; (c) UV–A ve UV–C'de Katalizör Tipi Tayininin Birleşik Gösterimi | 95  |
| 5.2. | Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinin Yalancı 1. Derece Hız Doğruları: (a) UVA'da katalizör tipinin hız etkisi , (b) UVC'de katalizör tipinin hız etkisi                                                | 98  |
| 5.3. | Farklı Dakikalarda Kataliz Yükünün Boyanın Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi (UV-A )                                                                                                                          | 100 |
| 5.4. | Farklı Katalizör Yüklerinde 1. Derece Hız Doğruları (UVA)                                                                                                                                                      | 101 |
| 5.5. | Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizör Miktarının Hız Sabitine Etkisi (UV-A)                                                                                                                                     | 102 |
| 5.6. | Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (a) UVA (b) UVC                                                                                                                              | 103 |
| 5.7. | Değişik Boya Konsantrasyonlarının 1. Derece Hız Doğruları (a) UV-A (b) UV-C                                                                                                                                    | 104 |
| 5.8. | Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Hız Sabitine Etkisi (a) UV-A (b) UV-C                                                                                                                                         | 106 |
| 5.9. | Remazol Brilliant Red F3B'nin Fotokatalitik Oksidasyonun Absorbans Spektrumu                                                                                                                                   | 109 |

## TABLOLAR DİZİNİ

| <b><u>Tablo</u></b>                                                                                                  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1. Boyama sektöründe kullanılan yardımcıları                                                                       | 14                  |
| 2.2. Boyama atık sularının karakteristikleri                                                                         | 17                  |
| 2.3. Tekstil sanayii atıksularının alıcı ortama deşarj standartları                                                  | 17                  |
| 2.4. Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri                                                                 | 34                  |
| 2.5. Reaktif Gruplarına Göre Ticari Reaktif Boyar Madde Üreticileri                                                  | 35                  |
| 2.6. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları                                                  | 36                  |
| 2.7. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Avantaj ve Dezavantajları                                                         | 45                  |
| 3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri                                                                                     | 52                  |
| 3.2. Bazı Yarı İletkenlerin pH'1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik ve İletkenlik Band Enerjileri                     | 68                  |
| 3.3. Dünyadışı Güneş Parlaklığının ( $E_{ex}$ ) Bağlı Tayf Dağılımının, 400 nm nin Altındaki Dalgaboyu İle Bağıntısı | 72                  |
| 5.1. Değişik Başlangıç Boya Konsantrasyonlarında Tespit Edilen $k_1$ ve $k_2$ Katsayıları (a) UV-A (b) UV-C          | 108                 |
| 5.2. Zamana karşı % TOK Verimleri                                                                                    | 110                 |

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya nüfusundaki artış, şehirleşmedeki yaygınlaşma ve teknolojik ilerlemeler doğal kaynakların tüketilmesini, yapılarının bozulmasını hatta kimi zaman ortadan kaldırılmalarını da beraberinde getirmektedir. Çağdaşlaşmanın gereğini yerine getirmek için bu ilerlemeye ayak uydurmanın yanı sıra çevre problemlerini de ileri bilimsel ve sosyal teknikleri kullanarak en az seviyeye indirmek esas olmalıdır. 21. yüzyılda gittikçe yaşanan yerküre ile birlikte oluşan çevresel kaygılar, bu kaygıları haklı çıkaran küresel iklim değişikliği ve doğal kaynakların miktar ve kalitesindeki bariz değişikliklerin dünya nüfusu tarafından hissedilir hale gelmesi ve tüm bu konularda sıklaşan görsel ve yazılı yayınlarla birlikte çevre bilinci yaygınlaşmıştır. Küreselleşme ile birlikte devletlerin ortak çevre politikaları belirleme ihtiyacı, yerküre ile ilgili sorun, çözüm ve iyileştirmelerin devlet, millet ve coğrafya ayrımı olmaksızın ortak akıl ve uygulamalarla mümkün olabileceği anlayışı ise çağımızın yadsınamaz bir gerçeği olmuştur.

Bu bağlamda, çeşitli çevre sorunlarına yönelik uluslararası çerçeve sözleşmeleri imzalanmakta ve birlikler bazında tüm devletleri bağlayıcı politikalar oluşturulmaktadır. Türkiye de hem Avrupa Birliği uyum süreci hem de taraf olduğu çok sayıda uluslararası çevre sözleşmeleri gereği üzerine düşen çevre düzenlemelerini yapmakla yükümlü hale gelmiştir.

2002 yılında Johannesburg Sürdürülebilir Kalkınma Zirvesinde sunulan Ulusal Rapor'da Türkiye Cumhuriyeti'nin çevre politikasının ana hedefi sürdürülebilir kalkınmayla birlikte çevrenin korunması ve geliştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu politikanın temel ilkesi, doğal kaynakların yönetimi, insan sağlığı ve doğal dengenin korunması koşuluyla sürdürülebilir bir kalkınmanın sağlanması ve gelecek kuşaklara yaşanabilir bir Türkiye'nin bırakılmasıdır. AB üyeliği ve sürdürülebilir kalkınma stratejisi arasındaki bu doğrudan ilişki nedeniyle çevreye ilişkin AB mevzuatına uyum sağlanması ve

bu mevzuatın uygulanması, Türkiye'nin AB'ye katılma ve sürdürülebilirlik hedefine ulaşması bakımından da büyük önem taşımaktadır. [1]

AB Çevre Mevzuatı, AB Müktesabatında İnsan Hakları ile birlikte tam uyumun beklendiği ve diğer başlıklara göre sayıca en fazla yasal düzenlemeye sahip bir müzakere başlığıdır. AB Çevre mevzuatının sektörel uygulamaları düzenleyici direktifi 1999 yılında yürürlüğe konmuştur. Çok sayıda regülasyon, direktif ve benzeri yasal düzenlemeler sanayicilerin önüne zaman zaman aşılamayacak güçlükler getirmiştir. Bu nedenle AB, mevcut mevzuatı kısaltarak tek çatı altında toplamış ve AB'nin öncelikleri arasında yer alan endüstri kaynaklı kirliliğin önlenmesine yönelik Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Direktifi'ni çıkararak çeşitli endüstri dallarının uyması gerekli düzenlemeleri tek çerçevede toplamıştır. Üye devletler için 2007 itibarıyla uyumun tamamlanması zorunluluğu getirilmiştir. Direktif, ürünlerin değil üretim faaliyetleri sürecinde yaratılan kirliliğin önlenmesine yönelik bir anlayışla hazırlanmıştır. Diğer bir deyişle deşarj kriterlerini kısıtlama yerine kirliliği kaynağında önleme zorunluluğu getirildi. IPPC Direktifinin eklerinde yer alan Best Available Technique (BAT) ve BREF referans dosyaları sektörel bazda hazırlanmış ve her bir sektörle ilgili mevcut en iyi çevresel önlem tekniklerini detaylandırmıştır. IPPC Direktifinin uygulanması ile işletmelerde üretim süreçlerinin mevcut en iyi teknikler doğrultusunda yeniden ele alınması gerekecektir. Bu nedenle "Temiz Üretim" teknik ve teknolojilerine tüm sanayiinin uyumu ve uygulamanın yaygınlaşması zaman alacaktır. Tekstil sektörü için hazırlanan metin 700 sayfayı bulmaktadır ve hammaddeden son ürüne ve atık bertarafına kadar tekstil üretim süreci ile ilgili çok çeşitli konuları kapsamaktadır. Türkiye'nin AB mevzuatına uyum sürecinde uygulamaya koymakla yükümlü olduğu bir Direktiftir. Tekstil sektöründe AB Çevre mevzuatına uyum için büyük miktarda çevre yatırımı yapılması gerekmektedir. Sektörün genelinde temiz üretim tekniklerine geçişte yatırımların karşılanması için finansman ve bilgi desteğine gereksinim vardır. Özellikle KOBİ'lerin mevcut altyapıları ve imkanları ile bu süreci yönetebilmesi mümkün görünmemektedir. Yine bu kapsamda yürürlüğe giren REACH (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi ve İzni ile ilgili Yönetmelik'

de kimyasal kullanımı yoğun olan bir sector olan tekstil sektörünü uyumda zorlayacaktır.

Öte yandan AB çevre mevzuatına uyum, gelişen Türkiye sanayii için zorlu bir süreç olacaktır. Uyum sürecinin önemi ve zorluğu, çevre konusunun kapsamının çok geniş olmasından ve bu sürecin ekonomik, sosyal, kültürel hayat ve çevre kalitesi üzerindeki etkilerinin henüz bilinmemesinden kaynaklanmaktadır. Türkiye'nin AB Çevre mevzuatı ve uygulamaları açısından mevcut durumunun belirlenmesi uyum sürecinde doğru adımların atılmasına önemli katkı sağlayacaktır.

Tekstil sektörü, gerek ihracat gerek istihdam gerekse de GSMH üzerindeki katkıları bakımından Türkiye ekonomisinde lokomotif sektörlerden biridir. 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. Avrupa'nın en büyük üretim kapasitesi ile yirmi yıldır ülke ihracatının çok önemli bir parçası olan Türk Tekstil Sanayiinin sağladığı milli hasıla ve yarattığı istihdam bakımından ülke ekonomisine katkısı büyüktür. Bu nedenle tekstil sanayiinin kısa ve orta vadede çevre açısından önceliklerinin tanımlanması gerekmektedir.

Ekonomideki yerinin yanı sıra tekstil sektörü, su ve enerji yoğun bir sector olması nedeniyle de çevresel kaygıların odağında olmaya devam etmektedir. 1 kg mal üretimi için terbiye sektöründe 1,50 kwh elektrik ve 1,10 sm<sup>3</sup> doğal gaz harcanmaktadır. Su ve enerji başta buhar eldesinde, yıkama/durulama devrelerinde ve boyama endüstrisinde tüketilir. Türkiye'de tekstil boyama ve son işlem proseslerinden kaynaklanan atıksuyun toplam yıllık hacmi yaklaşık 150 milyon m<sup>3</sup>ton'dur. Bu atıksuyun %75lik kısmı boyahane çıkışlarından kaynaklanan renkli atıksulardır. [2]

Tekstil endüstrisi kaynaklı boyar kirleticiler , önemli bir çevre kirliliği kaynağıdır. Boyama ve son işlemler esnasında boyanın %1-15'inin

kaybolduğu ve atık su akımına bırakıldığı tahmin edilmektedir. Bu renkli atıksuların alıcı ortamlara deşarjı, estetik bozunmanın yanısıra içerikleri ve karakterleri gereği de çevreyi tehdit etmektedirler. Mevcut 10.000 farklı boya ve pigment arasında azo boyalar , sağladığı çeşitli avantajlar nedeniyle endüstride kullanılan tekstil boyalarının %50'sini oluşturmaktadır. Bu boyaların bazıları toksik, büyük moleküllü organik yapılarından ötürü biyolojik olarak kendiliğinden parçalanamayan boyalardır , bu nedenle geleneksel fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemlerinin tek ya da birarada kullanılması ile istenilen düzeyde giderilemezler. Adsorpsiyon, membran işlemleri, biyodegradasyon, ağartma, kimyasal oksidasyon gibi yöntemler atığı bir formdan bir forma dönüştürerek başka atıklar meydana getirmekte, bu atıklar su ve besin çevrimine girmeye devam etmekte ve sorunu ortadan kaldırmamaktadır. Son yıllarda bu ihtiyacı gidermeye yönelik ileri oksidasyon prosesleri ile ilgili çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Bu prosesler arasında yer alan “Fotokatalitik Oksidasyon Tekniği” kirletici maddeleri parçalayarak zararsız son ürünlere dönüştürmesi açısından renkli tekstil atıksularının istenen düzeyde arıtılmasında ve istenen karaktere dönüştürülmesinde en uygun yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Ülkemizde de tekstil endüstrisi tarafından uyarlanması zorunlu olan IPPC direktifi ve Su ereve Direktifine referans olan BREF dökümanında İOP, En İyi Mevcut Yöntem (BAT) olarak tariflenmiştir. [3]

Sonuç olarak, her gün yeni bir mevzuatla karşılaşan Türk sanayicisinin önünü açmak ve özüksüz zannettiği atık problemlerini giderebilecek yeni yöntemlerle tanıştırmak açısından bu çalışmada ekonomimizin bel kemiği olan tekstil sektörü ve bu sektörün en yaygın kullandığı boya tipi olan ve giderilmesi zor olan azo boyaların parçalanarak doğaya zararsız forma getirilmesini mümkün kılan fotokatalitik oksidasyon yöntemi ve bu yöntemin giderme verimini etkileyen parametrelerin incelenmesi hedeflenmiştir.

## 1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; ticari tekstil boyalarından reaktif mono azo Remazol Brilliant Red F3B boyar maddesinin düşen film reaktörde fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle renk giderim veriminin ve bu verime etki eden farklı oksidasyon parametrelerinin incelenmesidir. Bu kapsamda öncelikle fotokatalitik oksidasyon prosesinde sulu boya çözeltisinin optimum katalizör tipini ve katalizör üzerindeki dalga boyunun etkisini saptamak amacıyla farklı dalga boylarında ışınım yapan lambalar (UV-A, UV-C) ve beş adet değişik yarı iletken fotokatalizör kullanılarak deneyler yapılmış ve katalizör ve ışık tipinin bozunma verimine etkisi tayin edilmiştir. Daha sonra diğer optimum şartların saptanması için katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi belirlenmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır.

Prosesin kinetik modeli çıkartılarak hız sabiti ile proses parametreleri arasındaki bağıntı ortaya konmuştur. Ayrıca TOK değerleri incelenerek mineralizasyon derecesi araştırılmış ve buna ilişkin değerlendirmeler yapılmıştır.

## **2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ve TEKSTİL KAYNAKLI ATIKSULARIN ÖZELLİKLERİ, BOYAR MADDELER VE ARITMA YÖNTEMLERİ**

### **2.1. Tekstil Endüstrisi**

Tekstil endüstrisi, üretim sektörü içerisindeki en uzun ve en karmaşık endüstriyel zincirlerden biridir. KOBİ'lerin baskın olduğu çok parçalı ve heterojen bir sektördür. Talep sahipleri, konfeksiyon, ev tekstili ve endüstriyel kullanım olmak üzere başlıca üç son kullanıcı grubundan oluşmaktadır. Tekstil endüstrisi çok çeşitli alt sektörler ayrılmaktadır. Ham madde olarak insan yapımı elyaf üretiminden, yarı işlenmiş iplik, yün ve kumaş üretimi ve bunların terbiye işlemlerine ve de ev tekstili, halı, giyim ve endüstriyel amaçlı son ürünlere kadar çok geniş bir yelpazeye dağılan alt kırılımları vardır. [3]

Tekstil zinciri, ham elyafın elde edilmesiyle başlar. Ham elyaf , tarımsal olarak elde edilebilen pamuk, keten, kenevir, hayvansal yün, ipek, mohair ve kıl olabileceği gibi sentetik olarak üretilen reyon, kazein, asetat-selüloz, ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil gibi fabrikasyon elyaf türleri de olabilir. Daha sonra ise bitim işlemleri adı verilen terbiye, apre, boyama, baskı, kaplama, yıkama ve kurutma işlemleri ile sonlanır. Tekstil üretim zinciri, kullanılan ham elyafın türüne göre pamuklu, yünlü ve sentetik tekstil olmak üzere üç ana grupta incelenebilir. [4]

Pamuklu tekstil prosesi, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve son ürün terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımında açma temizleme, tarama, çekme, eğirme ve bobinleme işlemleri gibi mekanik kuru işlemler yürütülür. Dokuma hazırlık işlemleri de tümü kuru işlem olan bobin ve çile hazırlanması, çözgüler, tahar, haşıllama ve dokuma işlemlerini kapsar. Terbiye işlemleri, su tüketiminin yoğun olduğu adımlardır. Başlıca terbiye işlemleri haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir. Haşıl

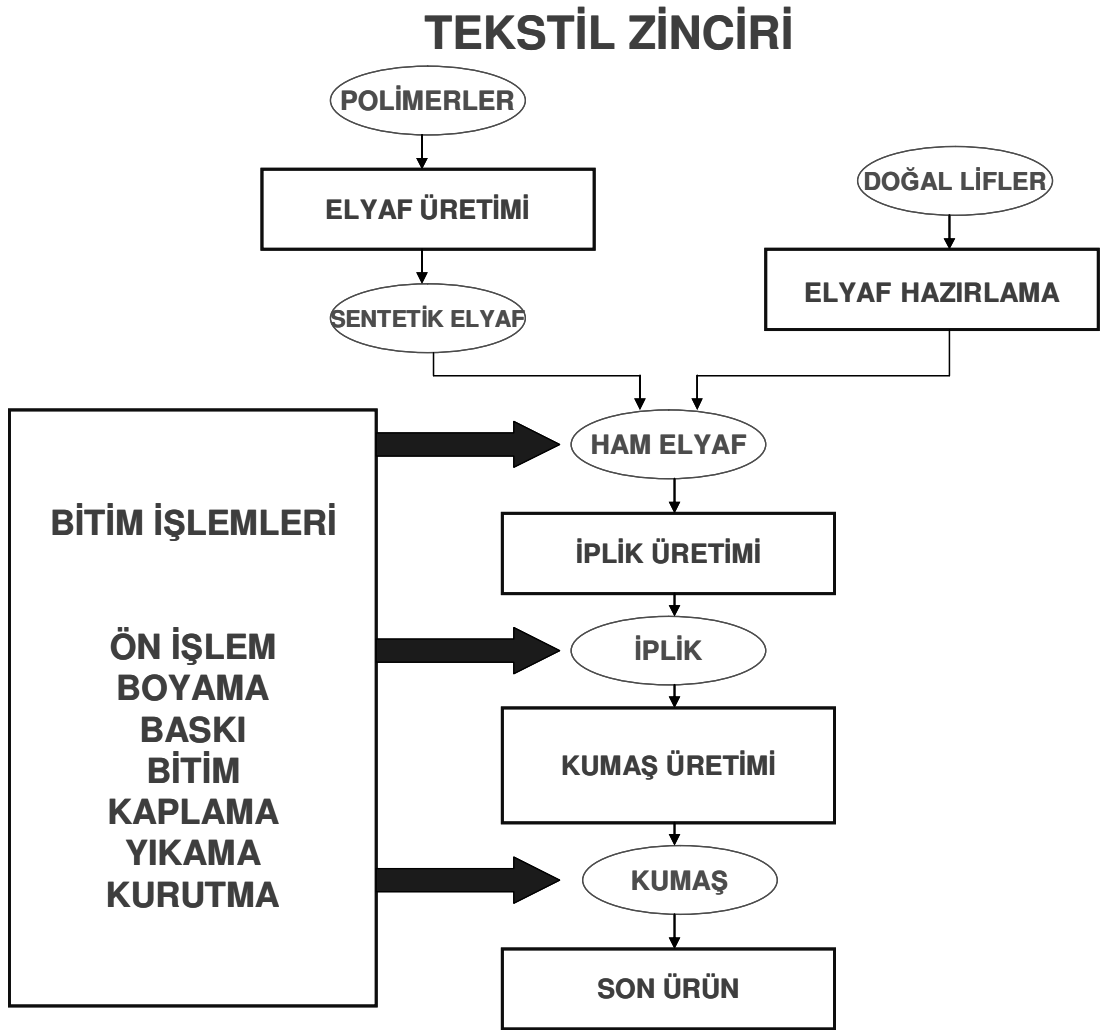
sökme, dokuma sırasında aşınma ve germeyi önlemek için uygulanmış olan nişastanın asit veya enzimle giderilmesi işlemidir. Pişirme işlemi ise Kasar klorit, hipoklorit veya hidrojen peroksit gibi bir bileşik yardımıyla pamuklu ürünün kaynatılarak temizlenmesi işlemidir. Boyamada reaktif naftol, direkt, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boya türleri kullanılır. Kasar ve boya işlemlerinde de su talebi çok fazladır. Apre, son ürüne tutum, buruşmazlık, çekmezlik, su geçirmezlik gibi özelliklerin kazandırıldığı son işlemlere verilen genel isimdir.

Yünlü kumaş üretiminde ise ham elyaf koyun yünüdür. Koyun yününe çoğunlukla viskoz ipeği veya sentetik lif katılarak karışım iplikler hazırlanır. Yünlü kumaş üretimi de iplik eldesi, dokuma ve terbiye olmak üzere üç bölümde gerçekleşir. İplik eldesinde sırasıyla ayırma, yıkama-yağlama, band birleştirme, inceltme ve eğirme basamakları uygulanır. Dokumaya hazırlık ve dokuma ise dokuma safhasının bileşenleridir. Ön terbiye, boyama ve bitim işlemleri sonucunda ise nihai yünlü ürün üretimi gerçekleşmiş olur.

Pamuklu ve yünlü tekstil işlemleri arasındaki en belirgin fark yünün (yaprak, yapağı) yıkanmasıdır. Bu yıkama işlemi; 40-60 °C'deki zayıf bazik yıkama çözeltisi ile yapılır. Doğal hayvansal yünün yapısının ağırlıkça %50'sini oluşturan organik yağlar, bitkisel artıklar nedeniyle bu işlem esnasında, oldukça kirli ve yağlı bir atıksu oluşur. İlk aşamada yün ayırma, taraklama gibi işlemler yapılır ve kamgarn veya strayhgarn iplik olarak sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılarak dokunur. Terbiye işlemleri esnasında karbonizasyon, dinlenme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır. Boyamada öncelikle asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, daha sonra ise sıcak asit, metalize ve mordant boyalar kullanılarak işleme devam edilir, en sonunda da sıcak su veya kimyasal maddeler ile fiksaj yapılır. Apre işlemleri keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsamaktadır.

Fabrikalarda üretilen insan yapısı sentetik elyaflar; saf kimyasal bileşiklerden özel bir süreçle üretilen polimerlerdir ve yağ, artık gibi doğal safsızlıkları içermezler. Bu nedenle haşılama işlemine uğramaları gerekmez.

Selülozik ve organik polimerler lifleri, pamuk ve yünlere karıştırılmış veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemlerinden geçer. Boyamada asit, bazik, dispers ve naftol gibi boyalar kullanılır. İpek iplik üretiminde ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri bulunur. Halı üretiminde ek olarak lateks ile taban kaplaması işlemi vardır. Keçeleştirilmiş ve dokusuz yüzeyli kumaş üretimi de keçeleştirme, yıkama boyama gibi işlemleri içermektedir. Aşağıdaki Şekil 2.1. de tekstil üretim zincirinin basamakları gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Tekstil Zinciri

### 2.1.1 Dünyada ve Türkiye’de Tekstil Sektörü

Tekstil sektörü bütün dünyada sanayinin gelişmesinin itici gücü olmuştur. Genellikle bir ülkede sanayileşme ve sanayi toplumu haline gelme, tekstil sektörü ile gerçekleşmiştir. Tekstil sektörü güç kaybetmeye başlayınca, marka yaratarak ve yaratılan bu markanın daha yüksek fiyatlarla satılması sağlanarak zararı en aza indirmek mümkün olmaktadır. Dünyada tekstil sektöründe en fazla ithalat yapan ülke 80 milyar dolar ile Amerika Birleşik Devletleri’dir. Türkiye’nin bu 80 milyar dolarlık ithalattaki payı ise sadece %1.7’dir. Türkiye’de tekstil sektöründe gerçekleştirilen KDV indirimi AB tarafından olumlu karşılanmamıştır. Çünkü AB, sektörel teşviklere çok sınırlı izin vermektedir ya da hiç vermemektedir. AB mevzuatında teşvikler; çevre yatırımları, KOBİ’ler, istihdam, AR-GE ve gelişmişlik düzeyi az bölgeler başlıkları altında verilebilmektedir. Bazı durumlarda sektörü yeniden yapılandırma teşvikleri de söz konusu olabilmektedir. AB, uyum kapsamında verilen teşviklerin kaldırılması isteyebilir. Teşvikin kalkmaması halinde ise söz konusu sektörde AB’ye dönük ithalat durdurulabilmektedir. Batıda istihdam ve yatırım teşvikleri daha çok KOBİ’lere yönelik olarak verilmektedir. Burada amaç; sermayenin ve teşviklerin tabana yayılmasını sağlamaktır [5].

Tekstil ve ona bağlı tüm alt sektör grupları, halen ülkemizin can damarı sektörlerinden biridir. İmalat sanayinin bir dalı olan tekstil sektörünün GSMH’ya katkısı % 10,7 oranındadır. Tekstil sektörü elyaftan başlayarak iplik, dokuma,örme, boya-baskı gibi işlemleri kapsayan emek yoğun bir sektördür. Türkiye’de tekstilin geçmişi sanayi devrimi ile birlikte Cumhuriyet’in ilk yıllarına kadar uzanır. Tekstil endüstrisi Cumhuriyet dönemine sayısı 10’dan az pamuk ipliği fabrikası ile girmiştir. Ekonomik değişimlere bağlı olarak ihracat artarken en büyük payı tekstil sektörü alabilmiştir. Halen Türkiye sanayisindeki payı %20’nin üzerindedir. Endüstri, İstanbul, Adana ve İzmir illerinde yoğunlaşmakla birlikte hemen hemen tüm yurda dağılmış durumdadır . İlk sanayi devrimi yıllarında daha çok iç tüketime yönelik üretim

yapan tekstil endüstrisi giderek pamuk ihracatının yanında pamuk ipliği ihracatını da arttırarak katma değerini yükseltmiş ve 1970'li yılların sonunda Türkiye, Avrupa Birliği ülkelerinin pamuk tedarikçisi konumuna gelmiştir. Bugün artık pamuk ve iplik ihracatımız azalmış, büyük ölçüde konfeksiyon sektörü için üretim yapılmaya başlanmıştır. Halen toplam ihracat içindeki payı %40 dolayındadır. Tekstil sektörümüz 1997 yılında Uzakdoğu' da başlayıp 1998 Ağustos ayında Rusya' ya sıçrayan global krizden oldukça fazla etkilenmiştir. Giderek küreselleşen dünya ekonomisinde rekabet yoğunlaşmış, düşük maliyet, yüksek kalite ve verimlilik gibi faktörler ön plana çıkmıştır. Kotalar, anti-damping yasaları, Çin etkisi, patent yasaları, gümrük birliği uygulamaları ve AB Çevre Mevzuatı'na uyum çerçevesinde yürürlüğe giren ve acil uyum beklenen düzenlemelere rağmen sektörün ihracattaki konumunu sürdürebileceği öngörülmektedir. Türkiye halihazırda iplik ve dokuma sektöründe dünyanın en büyük on kapasitesi içindedir. Bugün tekstil ve konfeksiyon sektörünün Türk imalat sektörü içindeki payı %20 civarındadır ve yaklaşık 2 milyon kişi istihdam etmektedir. Tekstil sanayi, ileri bilgi toplumu ülkelerde öncelikli sanayiler arasında yer almamaktadır. Bununla birlikte bu ülkeler; tekstil teknolojisi geliştirerek ve üreterek, özel koruma önlemleri alarak ayrıca makul faizli bol kredi imkanları, yüksek eğitim ve öğretim düzeyi ve de araştırma geliştirme çalışmaları ile kendi tekstil sanayilerine yıllardır uygun bir yapı sağlamaktan da geri kalmamışlardır. Türkiye'nin de hedefi AB sürecinde sanayileşmeyi tamamlayıp bilgi toplumuna geçmek olduğuna göre tekstil sanayimiz uzun vadede büyümesine devam edecek fakat lider sanayi olma niteliğini de zamanla kaybedecektir. AB üyesi, bugünün bilgi toplumu ve de yeni sanayileşmiş ülkeleri, sanayileşmeye tekstil ile başlamışlardır. Zaman içinde tekstil sanayi tekstil makineleri ve tekstil kimyasalları üretimine dönüşmüş, oradan da makine, elektrik-elektronik ve kimya sanayilerinde hızlı büyümeyle gerçek sanayi ülkeleri konumunu almışlardır. Bu anlamda öncelikle tekstil sektörünün eksiklikleri ve sorunları biran önce giderilmeli, sektöre ulusal ve yerel bazda sağlıklı bir yapı kazandırılmalıdır. Tekstil sektörü hem büyümeli hem de güçlenmelidir. Türk tekstilinin rekabet gücünün sağlanması için dünya ile boy ölçüşecek kalite ve yeterliliklere sahip olması,

gerekli teknolojik modifikasyonlar ve renovasyonlarla yeni mevzuatlara ayak uydurabilmesi gerekmektedir. [6]

Tekstil sektöründe 2006 yılı verilerine göre girdi maliyetindeki artışın ürün fiyatlarına yansıtılamadığı düşünüldüğünde sektörün özkaynakları ile çevre yatırımlarını karşılayabilmesi mümkün görünmemektedir.

## **2.1.2 AB Çerçevesinde Tekstil Sektörü**

Türkiye özellikle 1992 yılından bu yana AB üyesi ülkelere tekstil ve konfeksiyon ürünleri ihracatında büyük yol almıştır. Bu konumu itibarıyla ülkemiz tüm dünyada yedinci AB pazarında ise Çin' den sonra ikinci durumdadır. İmzalamış olduğumuz Gümrük Birliği çerçevesinde ve AB sürecinde Türk tekstil endüstrisinin önünde çeşitli fırsatlar bulunmakla birlikte yukarıda saymış olduğumuz sorunlar da mevcuttur. Varolan risk ve problemlere rağmen Sektörün AB'ye ihracatında uygulanan kotaların Gümrük Birliği ile kaldırıldığı ve diğer ülkelere uygulanan miktar kısıtlamalarının kaldırılmış olması göz önünde bulundurulursa ülkemizin rakiplerine göre nispeten daha avantajlı olduğu görüşü genel olarak hakimdir. AB pazarında daha sağlam bir yer edinilebilmesi açısından ürün çeşitliliği ve teknik tekstil ürünlerine yönelik yatırım politikası oluşturulabilmelidir. Ayrıca sektörün bu bağlamda gelişebilmesi için kamu sektörü özel sektörle eşgüdüm içerisinde çalışmalıdır.

AB sürecinde; AB ve Türk tekstilinin rekabet üstünlüklerindeki mevcut farklılıklar; ortak politikalar ve stratejiler geliştirilmesi için bir engel olarak görülmemelidir. Tam aksine bu durum birbirlerinin eksikliklerinin, zayıf taraflarının tamamlanmasında sinerjik bir etki olarak kullanılması sağlanabilmelidir.

1 Mayıs 2004'te tarihindeki en büyük genişlemeyi yaşayacak olan AB ,2005 yılı başından itibaren de kotaların kalkması olayı ile karşı karşıya kalacaktır. Her iki olay da AB Tekstil ve Konfeksiyon Sanayii'ni ciddi bir

şekilde etkileyeceğinden, AB Komisyonu, Avrupa Parlamentosu'na ve Konsey'e sunulmak üzere Komisyon Üyeleri Liikanen ve Lemy tarafından ortak olarak hazırlanan "Genişlemiş Bir Avrupa'da Tekstil ve Konfeksiyon Sanayii'nin Geleceği" başlıklı bir Mesajı (Communication) 29 Ekim 2003'te kabul etmiştir.

41 sayfalık bu Mesaj'ın ilk yansında, AB Tekstil ve Konfeksiyon Sanayii'nin genel durumu, AB-15'in genişlemesi ve kotaların kalkması (daha doğrusu DTÖ Tekstil ve Konfeksiyon Anlaşması -ATC-) konularındaki gelişmeler ve beklentiler hakkında bilgi verildikten sonra, ikinci yansında da AB Tekstil ve Konfeksiyon Sektörünün sürdürülebilir rekabet edebilme yeteneğini kuvvetlendirmesi için öneriler kısmında da, başlığından da anlaşılacağı gibi, AB, üye ülkeler ve sanayi tarafından neler yapılması gerektiği ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

Esasında, AB'de sürdürülebilir rekabet edebilme yeteneğinin kuvvetlendirilmesi için nelerin yapılması düşünülüyor, bunların tartışılıp değerlendirilmesi, orta ve uzun vadede Türk Tekstil ve Konfeksiyon Sanayii için daha önemli olmakla beraber, kısa vadede hayati bir önem taşıdığı için, bu yazıda Mesaj'ın sadece "Kotaların Kalkması ve Çin Tehlikesi" ile ilgili kısmının değerlendirilmesi ile yetinilecektir.

IPPC Direktifi'nin Türkiye'de uygulanması zorlu ve zaman alacak bir süreç olacaktır. IPPC, kapsamı ve son derece teknik olan içeriği nedeniyle, bu alanda uzmanların yetiştirilmesini gerektirmektedir. Çevre ve Orman Bakanlığı, bu amaçla 2 sene süren "IPPC Direktifinin İç Mevzuata Kazandırılması için Kapasite Artırımı" isimli bir projeyi yürütmüş; seçilmiş eğiticiler yetiştirilmiş ve Türkiye'de bu yönergeyi uygulamaya konacak kişiler Hollandalı uzmanların katkılarıyla belli bir ölçüde bilgi ve beceri kazanmışlardır. Yabancı uzmanların dile getirdiği gerçek şudur ki IPPC'ye uyum yaklaşık 10 yıllık bir süreç alacaktır. Bu süreçte, kurumlar arası iletişim ağı geliştirilecek, çevresel bilgiler bir veri bankasında depolanacak, entegre bir çevre yönetim modeli anlayışı ve mevcut çevre denetimleri ve izin verme süreçleri AB normlarına göre yenilenecektir.

Avrupa Birliği'ne üye diğer ülkelerin IPPC'ye uyum sürecinde geçtikleri aşamaların irdelenmesi ve bu deneyimlerinin paylaşılması Türkiye açısından uyum sürecinin daha hızlı ve emin adımlarla ilerlemesinde belirleyici olacaktır. Sanayicilerin ve toplumun IPPC'ye uyum çalışmalarının her aşamasına katılımı Avrupa'da izlenen bir yaklaşımdır ve sürecin Türkiye'de de verimli ilerlemesi özellikle sanayicilerimizin bu süreci sahiplenmesi ile mümkündür.

Tekstil sektöründe IPPC Direktifi Ek 1'in 6.2 kısmında yer aldığı üzere "liflerin ve tekstil materyallerinin ön terbiye (yıkama, ağartma, mersevizasyon gibi) veya boyama işlemlerinin gerçekleştirildiği ve işlem kapasitesi 10 ton/gün'den fazla olan fabrikalara ait faaliyetler Direktif kapsamına girmektedir. [6,8]

## **2.2. Tekstil Kaynaklı Atıksuların Özellikleri**

Başta tekstil terbiye işlemleri olmak üzere tekstil endüstrisinde uygulanan proseslerde büyük ölçüde su kullanılmaktadır. Tekstil ürünlerinin elde edilmesinin gerçekleştirildiği banyolara suyun yanı sıra boya ve yardımcı kimyasallar da eklenmektedir. Ayrıca ağartma, mersevizasyon gibi kumaş hazırlama adımlarında da sulu işlemler yapılmaktadır. Tekstil endüstrisine ilişkin en önde gelen çevresel kaygı deşarj edilen atık su hacmi ve bu atık suyun taşıdığı kirletici yükü miktarıdır. Tekstil proseslerinden kaynaklı diğer çevresel etkiler ise, enerji tüketimi, hava emisyonları, katı atıklar ve kokudur.

Tekstil endüstrisinde yıkama ve durulama işlemlerinde çok miktarda su kullanılması nedeniyel diğer endüstrilere göre su kullanım miktarı çok fazladır. Tekstil atık sularındaki kirlilik belirleyici parametreler, BOI<sub>5</sub>, KOİ, AKM, yağ-gres, TOK, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Tekstil atık sularını genellemek mümkün değildir çünkü kullanılan ham elyaf türüne, prosesin birim operasyonlarına, ekipmana ve bu işlemler esnasında kullanılan kimyasallara göre tekstil atıksuları da farklı karakter göstermektedirler. pH değerleri ise 2 ila 12 arasında değişen bir atık su yelpazeşiyle karşılaşmak

mümkündür. Örneğin sulu yün yıkama prosesi, yüksek organik içerikli (2 -15 l/kg yağlı yün, 150 - 500g KOİ/kg yün) ve koyunlar üzerine uygulanmış pestisitlerden kaynaklanan çeşitli miktarlarda mikrokirletici içeren bir atık su deşarjına yol açar. Bu amaçla en yaygın kullanılan pestisitler organofosforlar (OP), sentetik pyrethroidler (SP) ve haşere büyümesi düzenleyicilerdir (IGR). Organoklorlu (OC) pestisitler, halen pek çok gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerden gelen yünler üzerinde bulunmaktadır.[3]

Tablo 2.1: Boyama sektöründe kullanılan yardımcıları [10]

| Kimyasal Madde                  | Bileşim                             | İşlevi                                                                   |
|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Tuzlar                          | Sodyum klorür<br>Sodyum sülfat      | Elyafın zeta potansiyelini nötrleştirici, yavaşlatıcı                    |
| Asitler                         | Asetik asit<br>Sülfürik asit        | pH kontrolü                                                              |
| Bazlar                          | Sodyum hidroksit<br>Sodyum karbonat | pH kontrolü                                                              |
| Tamponlar                       | Fosfat                              | pH kontrolü                                                              |
| Kompleks yapıcılar              | EDTA                                | Kompleks yapma, yavaşlatıcı                                              |
| Dispersant/yüzey aktif maddeler | Anyonik, katyonik, non-iyonik       | Boyaları dağıtma, düzgünleştirme                                         |
| Oksidantlar                     | Hidrojen peroksit<br>Sodyum nitrit  | Boyaları çözünemez yapma                                                 |
| İndirgenler                     | Sodyum hidrosülfid<br>Sodyum sülfid | Boyaları çözünebilir yapma, reaksiyona girmemiş boyanın uzaklaştırılması |
| Taşıyıcılar                     | Fenil fenoller<br>Klorlu benzenler  | Adsorpsiyonun artırılması                                                |

Tekstil endüstrisi faaliyetlerinden kaynaklanan toplam emisyon yükünün büyük bir yüzdesi, son işleme girmeden önce halihazırda ham maddenin üzerinde olan maddelere göre nitelendirilebilir (örn. Doğal liflerden gelen safsızlıklar ve yapısal maddeler, hazırlama ajanları, eğirme kayganlaştırıcıları, haşıl ajanları vb.). Genellikle tüm bu maddeler renklendirme ve bitimden önceki önşartlandırma prosesi esnasında giderilir. Eğirme kayganlaştırıcıları, örgü yağları ve yaş işleme hazırlama ajanları gibi yardımcı kimyasalların giderilmesi, mineral yağlar gibi biyolojik

parçalanabilirliği güç olan organik maddelerle birlikte poliaromatik hidrokarbonlar, APEO ve biyositler gibi tehlikeli bileşiklerin deşarjına neden olur. Tipik KOİ yükleri 1 kg elyaf başına 80 g'dır. Eğer substrat, kuru bir işleme tabi tutulursa (ısı-ayarlama), substrat üzerindeki yardımcı kimyasallar hava yoluyla emisyonu karışır ( mineral yağ bazlı bileşikler için 10 - 16 g C/kg tipik emisyon faktörü) [3].

Pamuk ve pamuk karışımı kumaşların haşıl sökme işleminden gelen yıkama suyu, nihai deşarjın toplam KOİ yükünün %70'ini içerebilir. Sıklıkla KOİ konsantrasyonları 20000 mg KOİ/l'nin üzerindedir. Emisyon faktörü ise 95 g KOİ/kg kumaş olarak alınabilir.

Sodyum hipoklorit ile ağartma, AOX cinsinden ölçülen organik halojen bileşiklerinin açığa çıkmasına neden olmaktadır. Bu tip atık sularda 90 - 100 mg Cl/l AOX ölçülmektedir.

Merserizasyon işleminin çıkışı ise oldukça güçlü alkali (40 - 50 g NaOH/l) bir sudur.

Kesikli boyamada boyama serisi boyunca konsantrasyon seviyeleri büyük ölçüde değişiklik gösterir. Genelde kullanılmış boya banyolarında en yüksek konsantrasyon düzeyi görülür (5000 mg KOİ/l 'nin üzerinde değerler yaygındır). Boyama yardımcılarının KOİ yüküne katkısı (örn dispersing and levelling ajanları) vat ya da dispers boyalar kullanıldığında fark edilecek düzeydedir. Sabunlama, redüktif şartlandırma ve yumuşatma işlemleri de yüksek KOİ değerleri yaratır.

Durulama banyoları, kullanılmış boyama banyolarından 10-100 kat daha az kirletici konsantrasyonuna sahiptir, fakat su tüketimi boyama prosesinin kendisinden 2-5 kat daha yüksektir.

Sürekli ve yarı-kesikli boyamada su tüketimi kesikli boyamadakinden düşüktür fakat oldukça konsantre boyama atık suyunun deşarjı yüksek kirliliğe neden olabilir. (Boyar madde ilişkili KOİ konsantrasyonu 2-200 g/l aralığında seyredebilir)

Baskı proseslerinden kaynaklanan tipik emisyon kaynakları ise, baskı pastası kalıntıları, yıkama ve temizleme işleminden gelen atık su ve kurutma ve fiksajdan kaynaklanan uçucu organik bileşiklerdir.

Döner elekli baskı makinelerinde baskı pastası kayıpları çok belirgindir (renk başına 6.5 - 8.5 kg pasta). Kısa süreli çalışmalarda (örn. 250 m'den az) kayıp miktarları, tekstil substratı üzerine basılan pasta miktarından fazla olabilir.

Her bir çalışmanın sonunda ekipman temizliği için gerekli olan su tüketimi, baskı kayışının temizlenmesi hariç 500 l'yi bulabilir. Baskı pastaları, amonyak, formaldehit, metanol, alkol, ester, alifatik hidrokarbonlar, akrilatlar, vinilasetat, stiren, akrilonitril gibi potansiyel hava emisyonu yaratacak maddeler içerirler.

Bitim işlemlerinden kaynaklanan atık suların ise 130-200 g/l KOİ konsantrasyonuna sahip oldukları istatistiki verilere göre söylenebilir. Boyama atık sularının alıcı ortam üzerindeki tehdidi ve en belirgin kirliliği renk ve fazla sıcaklıklarıdır. Yardımcı olarak kullanılan tuzlar da atık suyun elektrik iletkenliğini yükseltir.

Sulu yıkama prosesleri , yoğun su ve enerji tüketimine neden olur. Yıkama suyunun taşıdığı kirlilik yükü, kumaştan giderilen safsızlık, deterjan türevleri, önceki işlemlerden gelen kimyasallara ve yıkama esnasında kullanılan yardımcıları bağlı olarak değişir. Kuru temizlemede kullanılan organik halojenürlü solventler ise emisyonların difüzyonuna ve böylece yer altı suyu ve toprak kirliliğine sebep olurlar.

Tablo 2.2: Boyama atık sularının karakteristikleri [10]

| Boya türü               | Elyaf çeşidi | Renk ADMI | BOİ, mg/l | TOK, mg/l | AKM, mg/l | ÇKM, mg/l | pH   |
|-------------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|
| Asit                    | Poliamid     | 4000      | 240       | 315       | 14        | 2028      | 5.1  |
| 1:2 Metal Kompleks      | Poliamid     | 370       | 570       | 400       | 5         | 3945      | 6.8  |
| Bazık                   | Akrilik      | 5600      | 210       | 255       | 13        | 1469      | 4.5  |
| Direkt                  | Viskoz       | 12500     | 15        | 140       | 26        | 2669      | 6.6  |
| Reaktif, kesikli        | Pamuklu      | 3890      | 0         | 150       | 32        | 12500     | 11,2 |
| Reaktif, sürekli        | Pamuklu      | 1390      | 102       | 230       | 9         | 691       | 9.1  |
| Vat                     | Pamuklu      | 1910      | 294       | 265       | 41        | 3945      | 11.8 |
| Dispers, yüksek sıc.'ta | Polyester    | 1245      | 198       | 360       | 76        | 1700      | 10.2 |

Tekstil üretim süreçlerinden deşarj edilecek atık sularda bulunabilecek kirlilik konsantrasyonları, 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nce aşağıdaki tablolardaki gibi belirlenmiştir, atık su deşarj denetlemeleri bu limitlere göre kompozit numunelerin analiziyle yapılmaktadır.

Tablo 2. 3: Tekstil Sanayii Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Tablo 2.3.1: Sektör: Tekstil Sanayii (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)

| PARAMETRE                          | BİRİM  | KOMPOZİT<br>NUMUNE<br>2 SAATLİK | KOMPOZİT<br>NUMUNE<br>24 SAATLİK |
|------------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------|
| KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)    | (mg/L) | 350                             | 240                              |
| AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N) | (mg/L) | 5                               |                                  |
| SERBEST KLOR                       | (mg/L) | 0.3                             |                                  |
| TOPLAM KROM                        | (mg/L) | 2                               | 1                                |
| SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )          | (mg/L) | 0.1                             | -                                |
| SÜLFİT                             | (mg/L) | 1                               | -                                |
| YAĞ VE GRES                        | (mg/L) | 10                              | -                                |
| BALIK BİYODENEYİ (ZSF)             | -      | 4                               | 3                                |
| pH                                 | -      | 6-9                             | 6-9                              |

**Tablo 2.3.2: Sektör: Tekstil Sanayii (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)**

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

**Tablo 2.3.3: Sektör: Tekstil Sanayii (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)**

| PARAMETRE                          | BİRİM  | KOMPOZİT<br>NUMUNE<br>2 SAATLİK | KOMPOZİT<br>NUMUNE<br>24 SAATLİK |
|------------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------|
| KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)    | (mg/L) | 250                             | 200                              |
| ASKIDA KATI MADDE(AKM)             | (mg/L) | 160                             | 120                              |
| AMONYUM AZOTU (NH <sub>4</sub> -N) | (mg/L) | 5                               | -                                |
| SERBEST KLOR                       | (mg/L) | 0.3                             | -                                |
| TOPLAM KROM                        | (mg/L) | 2                               | 1                                |
| SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )          | (mg/L) | 0.1                             | -                                |
| SÜLFİT                             | (mg/L) | 1                               | -                                |
| YAĞ VE GRES                        | (mg/L) | 10                              | -                                |
| BALIK BİYODENEYİ (ZSF)             | -      | 4                               | 3                                |
| pH                                 | -      | 6-9                             | 6-9                              |

**Tablo 2.3.4: Sektör: Tekstil Sanayii (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri)**

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

**Tablo 2.3.5: Sektör: Tekstil Sanayii (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)**

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

**Tablo 2.3.6: Sektör: Tekstil Sanayii (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)**

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

**Tablo 2.3.7: Sektör: Tekstil Sanayii (Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)**

| PARAMETRE                       | BİRİM  | KOMPOZİT<br>NUMUNE<br>2 SAATLİK | KOMPOZİT<br>NUMUNE<br>24 SAATLİK |
|---------------------------------|--------|---------------------------------|----------------------------------|
| KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ) | (mg/L) | 400                             | 300                              |
| SÜLFÜR (S <sup>-2</sup> )       | (mg/L) | 0.1                             | -                                |
| FENOL                           | (mg/L) | 1                               | 0.5                              |
| ÇİNKO (Zn)                      | (mg/L) | 12                              | 10                               |
| BALIK BİYODENEYİ (ZSF)          | -      | 3                               | 2                                |
| pH                              |        | 6-9                             | 6-9                              |

## 2.3. Boyama, Boyar Maddeler ve Yapısal Özellikleri

Boyama , son kullanım için istenen görünümün elde edilmesine yönelik olarak bir tekstil materyali üzerinde bir substrata boyanın uygulanarak renklendirilmesi işlemidir. Boyar madde ise ışıkla etkileşerek renk izlenimi verebilme yeteneğine sahip bir kromoforik grup (konjuge sistem) içeren bir moleküldür. [3] Renk verici maddeler, elektromanyetik spektrumun 400-700 nm dalga boyu aralığını kapsayan görünür bölgesindeki ışığı soğururlar.

Boyar maddeler, uygulandığı substrat üzerine tutunma eğilimi gösteren renkli maddeler olarak tanımlanabilir. Çoğunluğu iyonlaşabilen aromatik organik bileşikler grubundandır ve temelde benzen halkası yapısındadır. Bu benzen halkası görünürde renksiz bir akışkandır ancak aynen boyaların yaptığı gibi elektromanyetik ışımayı soğurur. Bu soğurma 200 nm'de gerçekleştiğinden çıplak gözle görülemez. [11]. Pigmentler de esasen boyar maddelerden farklı özellik göstermezler, kimi zaman boyar maddelerin alt grubu olarak karakterize edilirler. Boyar maddelerden farklı olarak pigmentler uygulandıkları substrata plastik bir katkı maddesi yardımıyla tutunabilirler.

Ticari boyar maddeler, homojen bir yapıda tek bileikten oluşmuş halde satılmazlar. Markaya özel renk skalaları yaratmak için kendilerine özgü karışımlar halinde üretilerek, markalaşırlar. Boyar maddelerin uygulandıkları yüzeye fiksajlarını iyileştirmek amacıyla sodyum klorür, sodyum sülfat ve dekstrin gibi yardımcı maddeler ve stabilizör malzemeler kullanılır. Üretimleri esnasında açığa çıkmış yan ürünler de formülasyon içinde rastlanabilir.

Sentetik boyalarda çift bağlı halkalı moleküller bulunur. Benzen, naftalin, antrasen türevi bu aromatik yapılar, çıplak gözle görünemeyen mor ötesi ışınları soğurduklarından tek başlarına renksizdirler.

Kromojenler, boyalara renk veren kromofor gruplarını içeren aromatik yapılardır. Kromojenler normal durumda silik saman rengidir. Oksokrom eklerinin kromojene bağlanmasıyla elektronlar aktif hale geçerek daha uzun dalga boyundaki ışınları soğurabilme yetisi kazanırlar, bu sayede kırmızı, mavi ve yeşil renkler oluşur.

Yaygın bir kromofor türü nitro grup,  $\text{NO}_2$ 'dir. Bu kromofor, azot atomuna bağlı iki oksijen atomlu bir yapıdır. Bir oksijen tek bir bağ ile bağlı, diğeri çift bağ ile gösterilir. Aslında benzendeki karbon atomları gibi bu iki oksijen atomu eşit kuvvetli bağlar ile nitrojene bağlanır. Fazla elektronlar üç atom arasında yerleştirilmez [11].

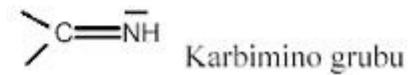
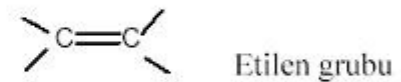
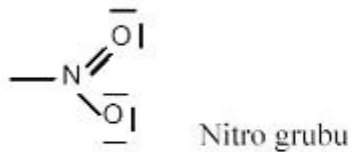
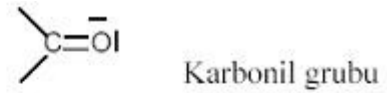
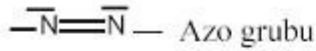
Çoğu boyada bulunan quinoid halka, kromoforların bağlanabildiği iki uçlu bir halka yapısıdır. Quinoid halka konfigürasyonları yoğun renkli bileşikler oluşturarak oldukça kuvvetli kromoforlardandır. [11].



Ortho- ve para- quinoid halka kromoforlar

Kısacası kromoforlar yer değiştirmiş elektronları içeren atomik yerleşimlerdir. Genelde aşağıda listelendiği gibi tek ve çift bağlı azot, karbon, oksijen ve sülfür şeklinde gösterilirler [11].

- $-C=C-$
- $-C=N-$
- $-C=O-$
- $-N=N-$
- $-NO_2$
- $-Quinoid\ halkalar\ [11]$



Şekil 2.2. Kromofor grupları

Kromofor gruplarının yanı sıra boyar maddelerin renklenmesinde etkili olan bir diğer grup metil veya etil grupları gibi renk değiştiricilerdir. Renk değiştiricilerin işlevi, yer değiştirmiş elektronlardaki enerjiyi değiştirerek boyaların soğurdukları ışığın dalga boyunu değiştirmek suretiyle renklerini değiştirmektir. Bunun en iyi örneği Metil violet (menekşe) serileridir [11].

Tekstil boyaması, boyama prosesine eşlik eden çok sayıda farklı yardımcı kimyasalın kullanılmasını içerir. Bazıları prosese özeldir, bazıları ise genel olarak benzer tüm operasyonlarda kullanılırlar. Örneğin dispersant ajanlar gibi bazı yardımcılar, hali hazırda boya formülasyonu içinde yer alırlar. Fakat çoğu yardımcı kimyasal, boyama işleminin sonraki adımlarında boya likörünün içine eklenirler. Genelde yardımcılar boyamanın ardından substrat üzerinde kalmamasına rağmen nihayetinde emisyonlarda rastlanırlar. Boyama işlemi, kesikli, yarı-kesikli ya da sürekli olarak yürütülebilir. Operasyon seçimi, boya tipine, ekipman tipine ve maliyete göre belirlenir. Her üç proseste aşağıdaki adımlardan oluşur. [3]

- boya hazırlama
- boyama
- fiksaj
- yıkama ve kurutma

### **2.3.1 Boyar Maddelerin Gruplandırılması**

Boyar maddeler prensip olarak içerdikleri kimyasal gruplara ve uygulama yerlerine göre gruplara ayrılırlar. Uluslararası genel geçer bir yöntem olarak Society of Dyers and Colourists oluşumu tarafından geliştirilmiş Colour Index sistemi de benimsenmiştir. Bu sınıflandırmada boyalar öncelikle uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre bir C.I. numarası belirlenir. [9] Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak gruplandırılabilir. Bunlardan pazarda en yaygın kullanılanları sağladıkları pek çok avantajlar nedeniyle dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır [12]. Boyar maddeler kimyasal yapılarına, çözünürlük özelliklerine ve boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

Çözünürlük özelliklerine göre ise boyar maddeler suda çözünen, suda çözünmeyen ve substratta çözünen boyar maddeler olarak üç gruba ayrılır.

### 2.3.1.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

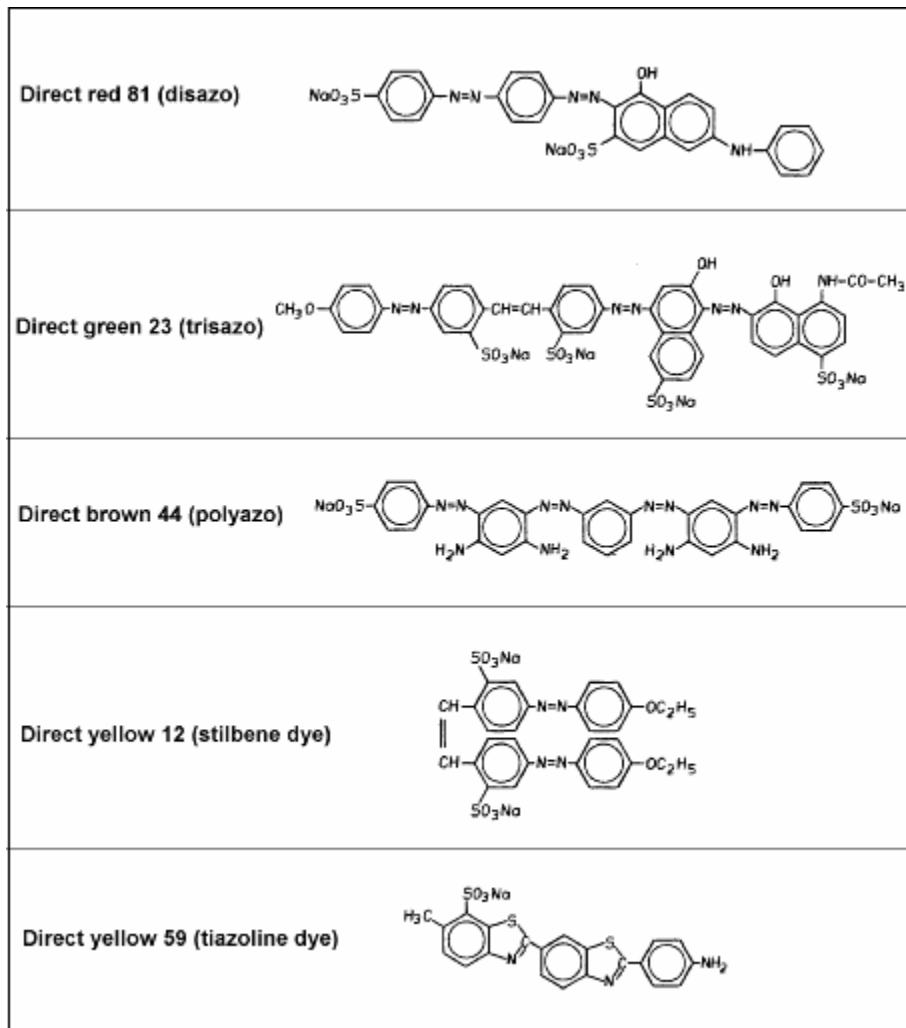
#### ✚ **Reaktif Boyar Maddeler:**

Reaktif boyalar, lif materyaline kovalent bağ ile tutunurlar. Selüloz elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılırlar. Kimyasal reaksiyon sonucu oluşan kovalent bağdan dolayı elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanımı ve fiksajı yüksek ve renkleri çok parlaktır. Reaktif boyar maddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyar maddeler ile yapılan boyama işlemi genellikle 5-6 pH değerinde zayıf asit banyolarında amonyum sülfat ve özel anfoter maddeler varlığında yapılır [3]. Reaktif boyalar oldukça uzun zincirli büyük molekülü boyalardır, biyolojik parçalanabilirlikleri yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla geleneksel arıtma yöntemleri ile giderilmeleri mümkün değildir. O nedenle bu tez çalışmasının konusunu oluşturan ileri oksidasyon proseslerinin odağı boya türlerinden biri reaktif boyalardır.

#### ✚ **Direkt Boyar Maddeler:**

Direkt boyar maddeler, kimyasal yapı olarak sülfonik asit ve karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renk veren kısmı anyon yapısıdır. Kimyasal yapı bakımından pek çoğu azo boyar maddeler grubuna girer ve  $(\text{boya}.\text{SO}_3)-\text{NA}^+$  genel formülüyle ifade edilir. Direkt boyar maddeler, selülozik elyaf boyamasında kullanılan renklendiricilerin %75'ini oluşturur. [3]. Boyamanın gerçekleşmesi için boyar maddelerin kümeleşmesi gerekir. Boyar madde molekülleri Van der Waals ve hidrojen bağları kurarak kümeleşir ve boyar maddeler elyaf içine difüze olur. Basit bir kütle transfer mekanizması sayesinde yüksek boyar madde konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen boyar maddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan

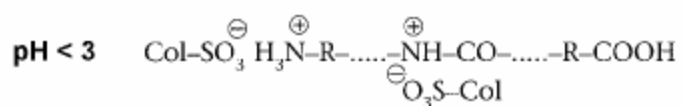
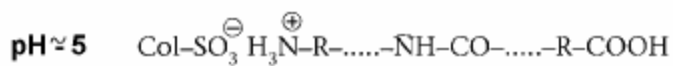
uygulanabilirler [13]. Direkt boyar maddeler, ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Direkt boyaların geliştirme çalışmalarının ana amacı, kanserojen benzidin boyalarının yerini alacak bir formülasyon bulunmasıydı. Selülozik elyaf, kağıt, deri, ipek, naylon boyamada sıkça kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksektir ve boya tamamen ıslatma ve dispers etkisi yaratmak amacıyla banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir [9]. Bu tip boyalarla ilgili çevresel kaygı da formaldehit kondensasyon ürünleri ya da metal tuzları ile yapılan ardıl şartlandırma sonucu oluşan emisyonlardır. [3]

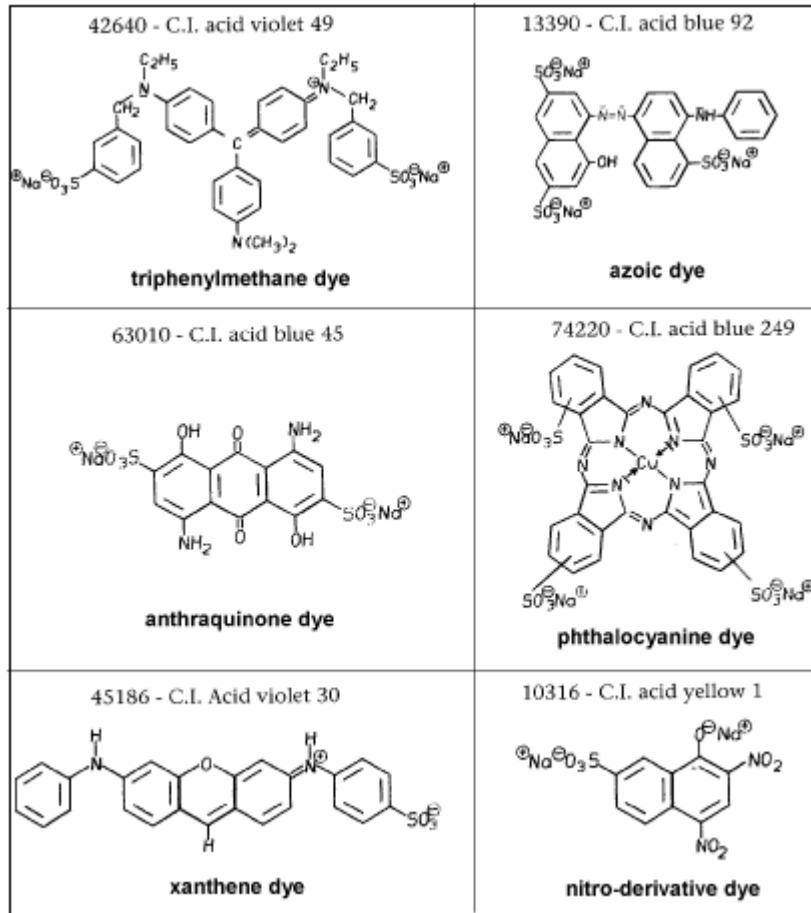


Şekil 2.3. Direkt boyar madde örnekleri

### Asit Boyar Maddeler:

Asit boyalar %70-75 oranında polyamide, % 25-30 gibi de yüne uygulanır. İpek ve bazı modifiye akrilik elyaf üzerine de uygulanabilirler. Asit boyaların selüloz ve polyester elyafa afinitesi düşüktür. Asit boyalar tipik olarak asidik pH koşullarındadır. Moleküllerinde sülfonil ( $-\text{SO}_4\text{H}$ ) veya karbonik asit ( $-\text{COOH}$ ) grubu içerirler. Asit boyar maddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Asit boyar maddeler,  $60 - 80^\circ\text{C}$ 'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [13]. Boyar maddenin elyaf üzerine tutunma afinitesi arttıkça, yüksek pH'da boya uygulayarak hidrofobik etkileşimin baskılanması gerekmektedir. Renkleri parlaktır. Asit boyaların en büyük grubu azo boyalardır. Antrakinon, trifenilmetan, Cu fitalosiyenin, kromoforik sistemler de moleküle sülfonat grubu eklenmesiyle suda çözünür hale getirilmiş asit boyalardır. Asit boyalar elyafa aşağıdaki reaksiyon sonucu tutunurlar. [3]





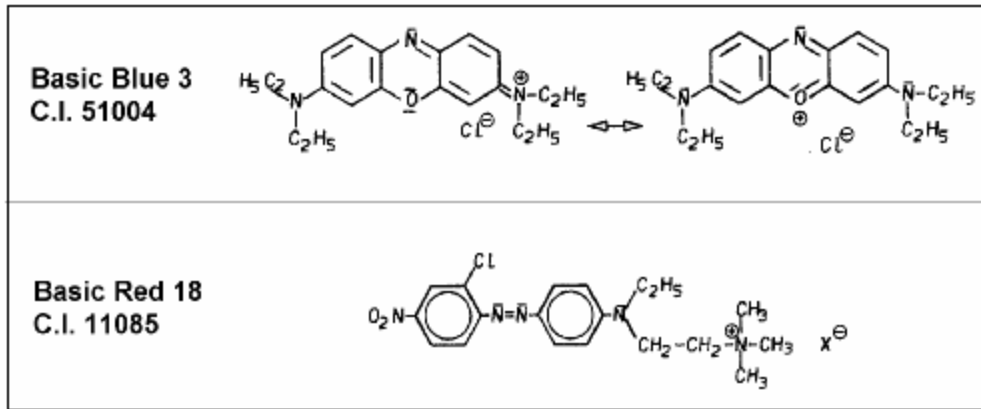
Şekil 2.4. Asit boyar madde örnekleri

Asit boyalar, ekotoksosite bakımından toksik olmayan boyalardan kabul edilir. Ancak Acid Orange 156 ve Acid Orange 165, ETAD tarafından toksik olarak sınıflandırılmışlardır. Trifenilmetan boya olan Acid Violet 17'nin ise alerjen olduğu kanıtlanmıştır. Kesikli boyamada monosülfonatlı boyaların fiksajının %85 ila 93 arasında, di ve trisülfonatlı boyalarda ise %85 ila 98 arasındadır.

#### ✚ Bazik (katyonik) Boyar Maddeler :

Bazik boyar maddeler denince organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları akla gelir. Renk verici iyon, pozitif yüklü N ve S atomuna sahip katyondur. Bu tip boyar maddeler çözelti içinde proton tutan olarak etkidiklerinden elyafın anyonik gruplarıyla birleşerek elyaf boyar madde tuzunu oluştururlar. Bazik boyar maddelerin en tipik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya

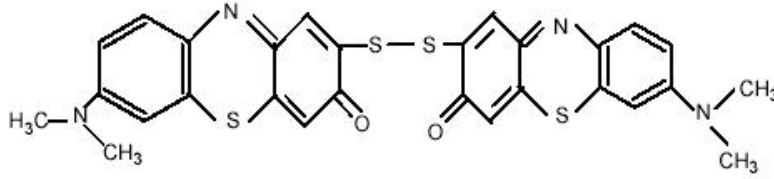
karşı mukavemetleri çok düşük olduğundan pamuk boyamada sıkça kullanılmazlar, onun yerine reaktif boyar maddeler tercih edilir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklıları iyi olduğundan “orlon” boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve 80 – 90°C’de boyama yapılır [13].



Şekil 2.5. Bazik boyar madde örnekleri

#### ✚ Sülfür Boyar Maddeler:

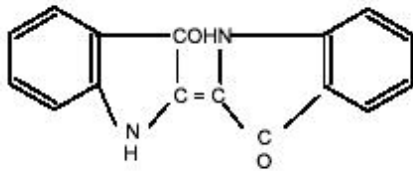
Sülfür boyalar, parça boyama, iplik boyama, flock boyama ve yün-sentetik elyaf karışımlarını boyamada kullanılırlar. Vat boyalar gibi, sülfür boyalarda su içinde çözünmezler, alkali koşullar altında leuko formuna dönüşerek su içinde çözünebilir hale gelirler ve elyafa afiniteleri artar. Elyaf üzerine adsorpsiyondan sonra renklendirici okside olur ve orjinal çözünmez formuna geri döner. İndirgen ajan, tuzlar, alkali ve elyafa tutunmamış boya durulama ve yıkama ile giderilir. [3] Sülfür boyar maddeler amino ve nitro gurupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100°C’de) kullanılırlar . Aşağıda tipik bir sülfür boya yapısı verilmektedir [13].



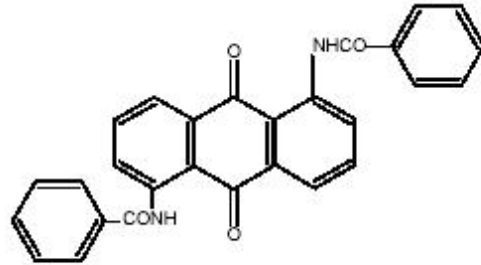
Şekil 2.6. Sülfür boyar madde örneği

#### ✚ Küp Boyar Maddeler:

Bu tip boyaların molekül yapılarında en az iki oksijen atomu ve karbonil grubu bulunur ve renkli bileşiklerdir. Su içinde çözünürlükleri yoktur. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Sadece indirgen ajanlar ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. İndirgen ajan olarak  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{NaHSO}_3$  kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır. İndigoid ve antrakinoit bu tip boyar maddelerin iki ana tipik grubudur [13].



İndigo



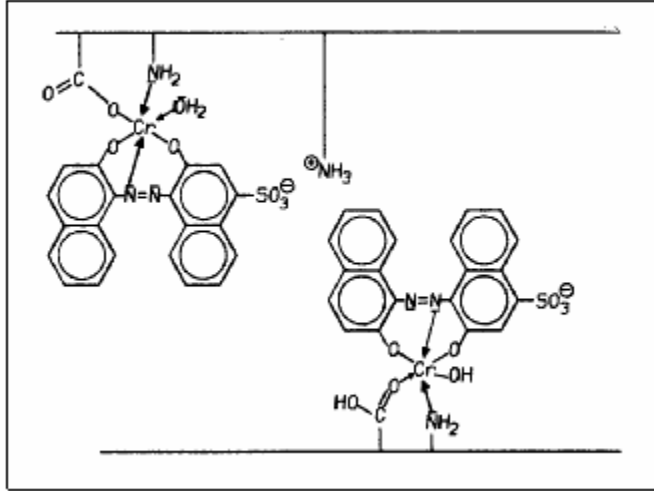
1, 5 benzoil amino antrakinoit

Şekil 2.7. Küp boyar madde örnekleri

#### ✚ Mordant Boyar Maddeler:

Mordant boyar maddeler asidik veya bazik fonksiyonel guruplar içeren ve doğal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturan boyar maddelerdir. Bu nedenle, öncelikle elyaf üzerine elyafa ve boyar maddeye karşı afinitesi eşit

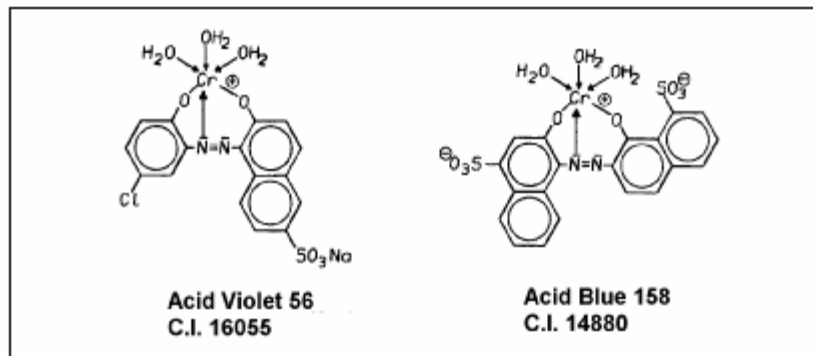
bir madde uygulanır. Ardından elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girer. Mordant olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır [18]. Bu tip boyalar ile kromat ve dikromat gibi tuzlar kullanıldığından çıkış sularında bu iyonlara rastlanır. [3]



Şekil 2.8. Mordant boya örnekleri

#### ✚ Metal – Kompleks Boyar Maddeler:

Bazı azo boyar maddelerin metal iyonları ile kompleks oluşturmasıyla meydana gelmiş boyar maddelerdir. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [9].



Şekil 2.9. Metal-kompleks boyar madde örnekleri

Bazı metal kompleks boyalar, organik halojen içerebilmektedir. Tutunmamış boyadan kaynaklanan ağır metaller de bu tip boya kullanan işletmelerin çıkış sularında bulunabilir. Fakat CrIII ve diğer geçiş metalleri kromoforun bir parçasıdır.

#### ✚ **Dispers Boyar Maddeler:**

Dispers boyar maddelerin yapısında -OH, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub> -NH<sub>2</sub> gibi polar amino ve hidroksil grupları bulunur ve molekül ağırlıkları düşüktür. Sudaki çözünürlükleri zayıf olduğundan su ile dispersiyon oluşturmak suretiyle boyama işlemini gerçekleştirirler. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofobik elyaf üzerine oldukça yavaş şekilde difüze olur. Boyama boyar maddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir. Dispers boyar maddeler poliestere, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır.[9] Bu tip boyaların %60'ı azo bileşikleridir, diğer kısmı ise antrakinonlardır. Malzeme asetik asit ile 5 pH değerinde boyanır. Boya-elyaf afinitesi, hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimi, Van der Waals kuvvetleri sayesinde gerçekleşir. [3]

Çevresel bakımdan da avantajları olan boyalardır. Düşük molekül ağırlıklarından dolayı , atık su arıtma tesislerinde bulunan aktif çamur üzerinde büyük kısmı adsorplanır. Bazı dispers boyalar AOX içerseler de bu organik halojenlere çıkışta rastlanmaz çünkü aktif çamurda adsorplanırlar.

#### ✚ **Pigment Boyar Maddeler:**

Tekstil elyafını boyamanın bir diğer yöntemi de organik ve inorganik pigmentlerdir. Pigmentlerin doğal halde elyaf afiniteleri olmadığından malzeme ile kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Ancak yardımcı bir bağlayıcı reçine ile elyaf üzerine tutunurlar. Suda çözünmediklerinden su içinde emülsiyon şeklinde kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140 –170°C'de ısı fiksaj yapılır. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek

olmayışı, koyu renklerin elde edilmemesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır [9].

#### ✚ **Anilin Siyahı:**

Anilin siyahı, anilin oksitlenmesi ile elde edilir ve çözünmez bir pigmenttir. Pamuk ve poliamid elyafın boyanmasında, parlaklık şiddeti yüksek olduğu için tercih edilir. [13]

### **2.3.1.2 Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler**

Boyar maddeleri gruplandırmanın bir diğer yolu da içerdikleri kimyasal yapılarına göre gruplandırmadır. Her bir kimyasal yapı farklı bileşikler meydana getirerek kimyasal özellikleri değişik boyar maddeler oluştururlar:

Boyar maddeler başlıca azoik; nitrozo ve nitro, polimetin ve aril metin boyar maddeler olarak kimyasal gruplara ayrılabilir. Bu grupların alt türleri arasında monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antraknon, ftalosiyenin, kloro ve dikloro – riazinil ve remazol sayılabilir. Kimyasal gruplandırmanın esası molekülün kromojen ve renklendirici temel yapısıdır. [15]

#### ✚ **Reaktif Boyar Maddeler:**

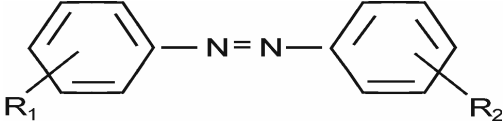
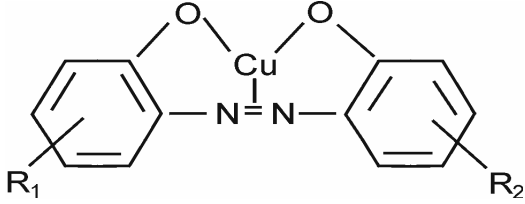
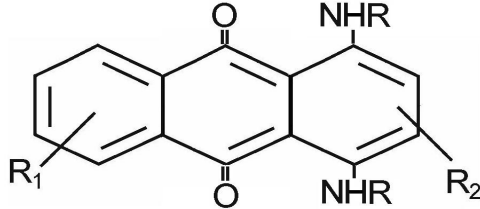
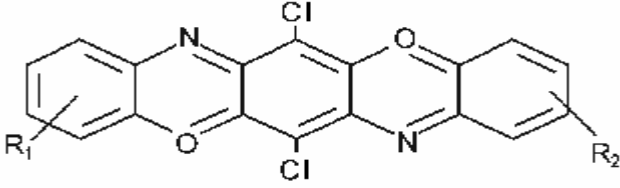
Reaktif boyaların üretimine 1950'li yıllarda başlanmıştır, sağladığı avantajlar nedeniyle halen günümüz modern tekstil endüstrisinin yaygın kullandığı boyalardandır. Reaktif boyalar, direkt boyar maddeler gibi difüzyon mekanizması ile boyama yapmazlar. Onun yerine selülozla kovalent bağ oluştururlar. Reaktif boyaların ışık ve yıkama haslıkları küp boyar maddelerden düşük olsa da küp boyar maddelerin maliyetli, renk seçeneklerinin kısıtlı ve uygulamasının zor olmasından dolayı reaktif boyalara olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Direkt boyalardan ise tüm bu özellikleri

daha üstündür. Reaktif boyaların işletme koşulları oldukça uygundur ve nihai renk parlaktır. [16]

Reaktif boyalar dayanımları bakımından tekstil sektöründe avantajlı kabul edilseler de bu dayanıklı boya bileşiğinin giderilmesinin zorluğu bakımından yarattığı çevresel kaygı yüksektir. Reaktif boya molekülleri boyama prosesi esnasında su ile parçalanarak hidrolize olma eğilimindedir, ancak bazı reaktif boyar maddeler hidroliz reaksiyonunu yenerek etkisiz hale gelirler. Böylece ortalama olarak başlangıç boya konsantrasyonunun %10-15'i boyama likörü içinde kullanılmadan kalarak atık deşarjına verilir. Kimyasal stabilitesi yüksek ve biyolojik parçalanabilirliği yok denecek kadar az olan reaktif boyalar ancak ileri arıtma yöntemleri ile bertaraf edilebilirler. [17]

Her reaktif boyar maddede kromoforu selüloza bağlamaya yarayan fonksiyonel grup olarak bir reaktif grup bulunmaktadır. Bu boyalarda genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden oluşur. Ticari reaktif boyalar bu reaktif gruplara göre sınıflandırılırlar.

Tablo 2.4: Remazol Reaktif Tekstil Boyalarının Özellikleri [16]

| Anchor Sistem           | Açıklama                                                                             | Özellik                                                                                                                                                                       |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Azo, Disazo             |    | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Sarı, turuncu, kırmızı, mavi ve koyu tonlar</li> </ul>                                                                               |
| Metal-Azo Kompleksi     |    | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Sarı, kahverengi, mavi, menekşe, koyu yeşil, siyah tonlar</li> <li>➤ Yüksek ışık kalıcılığı</li> <li>➤ Metal kompleksleri</li> </ul> |
| Anthrakinon             |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Mavi, menekşe renkleri, parlak tonlar</li> <li>➤ Yüksek ışık kalıcılığı</li> </ul>                                                   |
| Cu-(Ni) Formazin        |                                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Kırmızımsı, yeşilimsi ve mavi tonlar</li> <li>➤ Yüksek ışık kalıcılığı</li> <li>➤ Cu, Ni metal kompleks</li> </ul>                   |
| Triphendioxazine        |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Mavi, kırmızı, menekşe renkleri, parlak tonlar</li> <li>➤ Yüksek ışık kalıcılığı</li> <li>➤ Organik bağlı AOX</li> </ul>             |
| Cu ve Ni Phthalocyanine |                                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Parlak turkuaz ve yeşil tonlar</li> <li>➤ Yüksek ışık kalıcılığı</li> <li>➤ Kararlı metal kompleks</li> </ul>                        |

Tablo 2.5: Reaktif Gruplarına Göre Ticari Reaktif Boyar Madde Üreticileri [13]

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

Reaktif tekstil boyalarında pazarda en güçlü konumda olan ve DYSTAR firması tarafından üretilen, ticari ismi Remazol olan boyalardır. Bu boyalar; kovalent bağ, parlak ve kalıcı renk tonları, kolay boyama prosesi gibi avantajlar nedeniyle selülozik veya lifli maddelerin boyanmasında yaygın kullanılmaktadırlar. [16] Çeşitli Remazol tekstil boyaları ve özellikleri sırasıyla Tablo 2.8’de [16] gösterilmektedir.

Tablo 2.6. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları

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

## 2.4. Tekstil Endüstrisi Kaynaklı Atıksuların Arıtım Yöntemleri

Tekstil endüstrisi, çok segmentli ve çok değişik kullanım amaçlarına göre ürün üreten bir sektör olması nedeniyle çeşitli proses akışlarına sahiptir. Yukarıda tartışıldığı gibi tekstil kaynaklı atıksularda genel anlamda karakterize edilemezler. Her işletme kendine has proses biçimine ve doğal olarak da bu prosese özgü atık karakterine sahiptir. Bu nedenle tekstil atıksularının arıtım yöntemleri de geniş bir yelpazededir. Atık su karakterine ve bu atık suyun dönüştürülmek istendiği son bileşime göre arıtma tipi belirlenir. Tekstil atıksularının arıtımında sırasıyla biyolojik, kimyasal, mekanik, fizikokimyasal ve elektrokimyasal metodlardan biri uygulanabilir. Atık su deşarj limitlerinin sağlanabilmesi için ön ve son arıtma zinciri şeklinde bu metotlardan bir veya birkaçı kullanılarak seri arıtmalar uygulanabilir. [20]

Tekstil endüstrisi ilişkili kirletici kaynakları, ham elyafın yapısından gelen safsızlıklar, yağlar, şartlandırma kimyasallarının yanında ara kademelerde kullanılan katkı ve yardımcı kimyasallar ve boyalardır. Bu türden kirleticilerin giderimi için geleneksel fiziksel teknikler (koagülasyon, aktif karbon üzerine adsorpsiyon, ters osmoz ve ultrafiltrasyon, vs. kullanılabilir [21]. Ancak bu yöntemlerle atıklar istenilen derecede bertaraf edilemezler, bir formdan bir forma dönüştürülebilirler ve son ürün de halen tehlikeli atık vasfında olabilir. [22]

En optimum arıtma tesisini belirlemek için öncelikle işletme içinde oluşan farklı atık su akımlarının kirletici tipi ve yüküne göre karakterize edilmesi gerekir. Eğer uygunsa farklı atık su akımları karıştırılabilir. Bu sayede arıtma tesisine sadece tesisin baş edebileceği kirleticilerin girdiğinden emin olunur. Ayrıca bu yaklaşım geri kazanım ya da yeniden kullanım için fırsat yaratabilir. Arıtma tesisinin besleme suyu belirlendikten sonra , alıcı ortama deşarj edilecekse limitlere göre ya da arıtılmış suyun kullanılacağı yerin talebine göre çıkış suyunun karakteri ve en uygun arıtma yöntem(leri)

belirlenir. Biyolojik olarak parçalanabilirliği olmadığı bilinen maddeleri içeren atık suların ilk basamak olarak biyolojik arıtmaya sokulmasından kesinlikle kaçınılmalıdır, sistem başka amaçlarla da kullanılamaz hale gelebilir. [3]

Tekstil sektörünün yeni gelen yönetmeliklere ayak uydurması için arıtma metodu belirlemede iki aşamalı bir yaklaşım yürütmesi gerekmektedir. Bu iki aşama tesis içi kontrolün uygulanarak en iyi üretim uygulamalarına geçilmesi ve ortaya çıkan atıksuyun arıtılmasıdır. Türkiye’de tekstil sektörüne bakıldığında çoğunlukla tesis içi kontrol uygulamalarının göz önünde bulundurulmadığı ve ortaya çıkan atık suyun arıtılarak tesisten uzaklaştırılması üzerinde yoğunlaştığı belirlenmiştir.

#### **2.4.1. Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik arıtım, endüstriyel tesislerden alıcı ortama geçen organikler için en önemli arıtma yöntemidir. Özellikle tekstil boyahanelerinden kaynaklanan atık sular çok sayıda farklı boya tipi olması nedeniyle çok farklı özellik göstermektedirler. Çok bileşenli bu atık suların kirlilik yükleri alıcı ortamda biyolojik olarak parçalanabilecek karakterde değildir. Evsel veya endüstriyel pek çok atık arıtma sisteminde olduğu gibi tekstil atıksularının arıtımında da ilk akla geleb biyolojik metot aktif çamur sistemidir. Ancak aktif çamur içindeki organizmalar boyar maddeleri parçalayamadıklarından sistem çıkışındaki suda renk giderimi yok denecek kadar azdır. [22] Son zamanlarda yapılan çalışmalar bazı boya türlerini giderme yeteneğine sahip mikroorganizma tiplerinin varlığını ortaya çıkarmıştır. [20]

Dolayısıyla biyolojik arıtma tekniklerinin tekstil atıksularının bertarafında daha etkin kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmış ve anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılmasını içeren sistemler geliştirilmeye başlanmıştır. Burada hedeflenen mekanizma anaerobik sistem ile azo boyar maddelerin çift azo bağının kırılması ve parçalanma yan ürünlerinin de aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenerek zararsız

formlara dönüştürülmeleridir. Bu amaç için geliştirilmiş olan aerobik biofilm sistemler ise tekstil atıksularının arıtımında ispatlanmış bir tekniktir. [9]

Anaerobik arıtma yöntemleri küçük ölçekli sistemlerde iyi renk giderimi verimi verirler ancak büyük ölçekli ve farklı içerikteki bir atık suda istenen verimi sağlayamazlar. Sülfat ve nitrat giderimini tam olarak gerçekleştiremezler, yan ürün olarak çıkan  $H_2S$  gazı da diğer önemli bir problemdir. Tekstil atıksularının anaerobik ortamda arıtımında azo boyar maddelerin parçalanması sonucu ortaya çıkan aromatik aminler, ancak anaerobik bir ortamda gözlenebilmektedir [35].

Azo boyar madde içeren atıksularda anaerobik arıtma ile renk giderim verimi son yıllarda pek çok çalışmaya konu olmuştur. Bu çalışmalar incelendiğinde giriş atığının  $KOI_5$  yükünde %50'nin üzerinde bir azalma gerçekleştiği görülmüştür. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça  $KOI$  giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir [36]. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlarda mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmalarının nedeni boya malzemesinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmiş olmalarıdır. Boyar maddelerin biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir etken ise yüksek molekül ağırlıklarından ötürü hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir atık suyun renginin aerobik kolonlardan izole edilmiş saf kültür bakterileriyle gideriminin çalışıldığı bir araştırmada renk giderimi gerçekleşmemiştir. Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur. Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir. Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde ( $pH=4.5-5$ ) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır.

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbondioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir.

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünabilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleştirilmesi 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 taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgenmektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır.

Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır. Sponza ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleştirebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından

parçalanamamasındandır. Azo bağının kırılmasıyla, 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 arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkanın açılması ve hidrosilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir [20].

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde kullanılabilmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır. [20]

## **2.4.2. Fiziksel Arıtma Yöntemleri**

### **2.4.2.1. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, bir maddenin bir başka yüzey (adsorbent) üzerinde moleküler ya da atomik bir film oluşturarak tutunmasıdır. Adsorpsiyon son yıllarda sıvı ve gaz kirleticilerin gideriminde sıkça başvurulmuş bir yöntem haline gelmiştir. Çok etkili, çeşitli ve de ucuz adsorbent malzemelerin piyasaya sürülmesi de bu popülerlikte rol oynamıştır. Tekstil boyalı atıksularda renk gideriminde de etkili bir metot olduğu kanıtlanmıştır. Adsorpsiyona alternatif olabilecek kimyasal oksidasyon, koagülasyon ve ters osmoz gibi yöntemler ise maliyet etkinliği daha az olan yöntemlerdir. [2]

Bir maddenin adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanına, gözenekliliğe, tanecik büyüklüğüne, sıcaklık, pH, temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktöre göre değişir. Pek çok evsel ve endüstriyel renk ve koku giderimi için kullanılan en yaygın ve etkili adsorbent aktif karbondur. Aktif karbon kolonlarının işletim maliyeti kimi zaman yüksek olduğundan daha çok içme-kullanma sularının arıtımında tercih edilmekte ve endüstriyel uygulamalar için başka alternatifler aranmaktadır. Tarımsal artıklar, bitki tohumu ve çekirdekleri, fındık kabuğu gibi doğal malzemelerden adsorbent yapımı son zamanlarda pek çok çalışmaya konu olmuştur. Çözünmemiş organik kirleticilerin gideriminde aktif karbonun uygulanabilirliği ve rantabilitesi kanıtlanmıştır. [2] Ancak halen uzun zincirli tekstil boyalarının gideriminde çok başarılı bir yöntem olarak kabul edilmemektedir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için renk giderim verimi düşüktür. [18] Granül formdaki aktif karbon filtrelerin işletme ve rejenerasyon maliyetleri yüksek olduğundan atık su hacminin fazla olduğu tekstil sektöründe tercih edilmez. Doğal zeolit gibi alternatif adsorbentler hakkında yapılan çalışmalar ise sayıca azdır. [15]

Adsorbent olarak kullanabilen bir diğer malzeme de bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü boyalı sulardaki polar organik bileşikler ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. [18]

#### **2.4.2.2. Membran Filtrasyonu**

Modern fiziksel arıtma yöntemlerinden biri de membran filtrasyonudur. Membran, selüloz asetat ya da polyamide malzemeden yapılmış seçici geçirgen özellikte bariyerlerdir. Çözelti içindeki maddeler, osmotik basınç, elektriksel itim-çekim kuvveti gibi bir itici güç sayesinde membran yüzeyine itilir. Bu maddelerin bazıları membrandan geçebilirken diğerleri çözelti içinde kalırlar, bu sayede ayırma işlemi gerçekleşmiş olur. Tane boyu 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük maddeler geleneksel mekanik filtrelerle giderilemezler. Bu tip

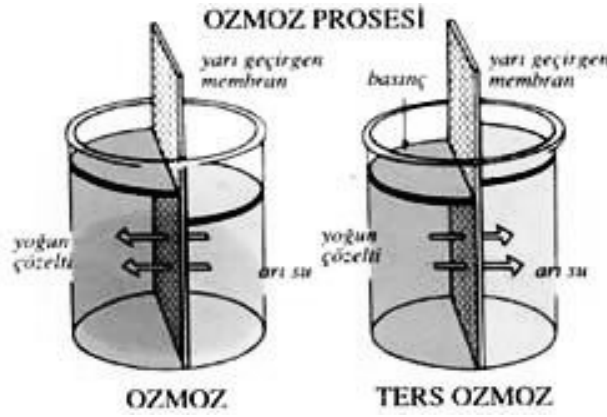
giderimler için nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve ters osmoz olarak adlandırılan membran ayırma sistemleri kullanılmaktadır [37].

Membran prosesleri ile boyalı atık suların giderimleri mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en belirgin üstünlüğü sistemin sıcaklığa, kimyasal çevre salınımlarına ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır.

Ultrafiltrasyon , seçici geçirgen bir membran kullanan çapraz akışlı bir membran filtrasyon yöntemidir. Bu işlem ile molekül ağırlığı yüksek ve tane çapı 0.001 – 0.10  $\mu\text{m}$  maddeler, mikroorganizmalar ve askıdaki katı maddeler giderilebilir. Bu proseslerde %95'e varan verimler elde edilebilmektedir [9].

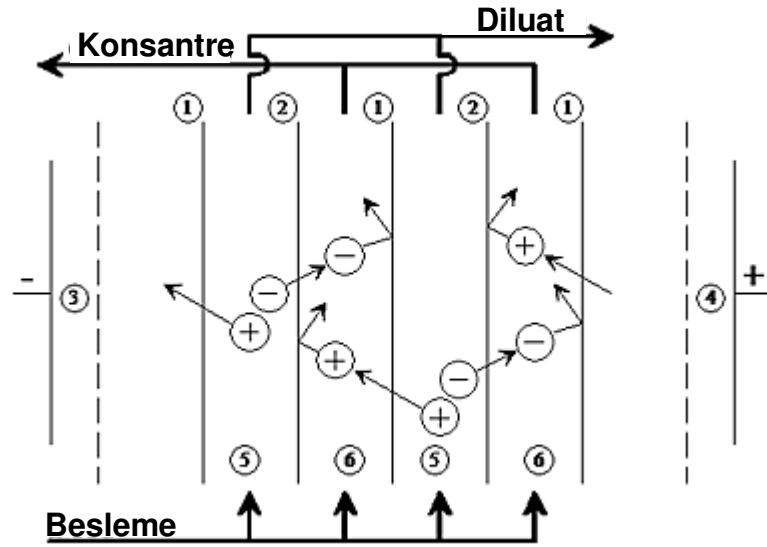
Nanofiltrasyon sistemleri ise nanoteknolojideki gelişmelere paralel olarak gelişme gösteren bir arıtma metodudur. Nano geçirgenlikteki membranlar sayesinde tekstil boya atıksularından, renk, KOİ ve çözünmü katı madde giderme çalışmalarında %96'nın üzerinde verim elde edilmiştir. [17].

Ters osmoz prosesi ise, konsantrasyon farkından ileri gelen ozmotik basınç farkını yenecek bir basıncın dışarıdan sisteme uygulanmasıyla konsantre çözeltiden saf suyun permeat olarak membrandan süzülmesidir. Ters osmoz ile gözenek çapı 0.001  $\mu\text{m}$  küçük olan maddelerin ayrımı sağlanmaktadır. Enerji tüketimi ve basıncın yüksek olmasının yanı sıra maksimum 45°C'de çalışan ters osmoz membran sistemleri ile maddelerin ayrımı (tuz dahil) gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak, atıksuyun yaklaşık %95'i tekrar prosese geri döndürülebilmektedir. Ters osmoz membranların en önemli problemi ise, yüksek sıcaklıklara ve oksidantlara karşı dayanıklılığının sınırlılığıdır [9].



Şekil 2.10. Osmoz ve ters ozmozun şematik gösterimi

Elektrodiyaliz ise son yıllarda her türlü endüstriyel atıksu arıtma uygulamasında yer bulan bir ayırma prosesidir. Elektrodiyaliz, elektroliz ve diyaliz işleminin bir kombinasyonu şeklinde işlemektedir. Diyaliz işlemi de bir çözünenin membran içinde difüze olması işlemidir. Elektrodiyaliz işleminde anyon değiştirici ve katyon değiştirici membranlar alternatifli şekilde membran balyası boyunca dizilmişlerdir. Bir anot ve bir katot elektrot ekipmanının iki ucuna yerleştirilmiştir. Bir güç kaynağı aracılığıyla devreye elektrik akımı uygulanır, bu şekilde çözelti içindeki anyonlar anoda katyonlar katoda doğru hareket eğilimi gösterir. İyonlar hareket ederken anyonlar sadece anyonik membrandan katyonlar ise sadece katyonik membrandan geçebilir. Böylece her iki membran arasındaki kompartmanlarda bir seyreltik bir derişik çözelti oluşmaya başlar. Elektrik tüketimi açısından işletme maliyeti yüksektir, henüz tekstil sektöründe yaygınlaşmamıştır. Genelde çok saf su gerektiren sektörlerde proses suyu ihtiyacını karşılamak için ya da desalinasyon işlemleri için kullanılır. Membran teknolojileri reject akımın atık olarak bertarafının güçlüğü nedeniyle de pek tercih edilmemektedirler. [19,32]



Şekil 2.11. Elektrodiyalizin Şematik Gösterimi

## 2.4.3. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

### 2.4.3.1. 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.

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

| Arıtım Prosesi                          | Avantaj                                                                                            | Dezavantaj                                                                       |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Fenton                                  | Ekipman basit ve kolaylığı<br>KOİ'nin azaltılması (reaktif boyalar dışında)                        | Çamur oluşumu<br>Uzun reaksiyon sürmesi<br>Tuz Oluşumu<br>Tehlikeli atıklar      |
| Fenton Çamur Geri Kazanım Sistemi (FSR) | Ekipman basit ve kolaylığı<br>(reaktif boyalar dışında)                                            | Tuz oluşumu<br>Gaz oluşumu ( $H_2O_2$ elektroliz esnasında)                      |
| UV/ $H_2O$                              | Çamur oluşur, tuz oluşur<br>İşletme kolaylığı ve güvenlik<br>Kısa reaksiyon süresi<br>KOİ azalması | Tüm boyalara uygulanmaz SS partiküllerinin ayrılması gerekir                     |
| $O_3/H_2O_2$                            | Çamur ve tuz oluşmuyor. Kısa reaksiyon süresi<br>Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süresi    | Tüm boyalara uygulanmaz<br>Toksik, tehlikeli ve problemli kontrol KOİ azaltılmaz |

**Ozon:** Ozon (O<sub>3</sub>), aşağıdaki reaksiyon zinciriyle havadaki serbest oksijenden türetilen bir oksijen allotropudur. Kararsız bir molekül olduğundan kullanım noktasında üretilmesi gerekir. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, sıcaklığa, pH'ya ve kısmi basınca bağlıdır [9].



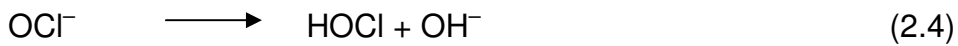
Ozon kuvvetli bir yükseltgendir. Bu nedenle ozonlama en etkin ağartma yöntemlerinden biridir. Ozonlama ile renk giderim verimi boya tipine bağlı olarak değişir. Strickland ve Perkins tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır. İşletmede bulunan bir ozon jeneratörü sayesinde gerçekleştirilen ozonlama sayesinde başka tip kimyasal ağartıcı kullanımına gerek duyulmaz. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır [34].

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) Tuzları (Fenton ayırıcı):** Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit olan Fenton ayırıcı, biyolojik arıtma inhibitörü ya da toksik atıksuların oksidasyonu için etkin bir yöntemdir. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayırıcıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir [35].

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 [36].

**Klor:** Klor hem dezenfektan hem de kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitlemektedir, evsel ve endüstriyel arıtma uygulamalarında en yaygın kullanılan oksidant klordur. Ancak klor oksidasyonunun ardından THM'lar gibi daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan oksidant klor bileşikleri  $Cl_{2(g)}$ , NaOCl, ve  $ClO_2$ 'tir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde  $Cl_{2(g)}$ , NaOCl yaygın olarak kullanılmaktadır. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir [9].



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 [9].

**Klordioksit ( $ClO_2$ ):** Klordan daha az etkili bir yükseltgen olduğundan tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Bazı boya grupları üzerinde hiçbir etkisi bulunmamakla birlikte reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyar maddeler üzerinde oldukça etkilidir. Bir seri renk giderme prosesinin son basamağı olarak kullanılabilir [9].

**Hidrojen Peroksit:** Hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) normal şartlar altında tek başına etkisizdir. Fakat asidik ortamda demir (II) ile fenton reaktifini oluşturmaktadır.

Acid Red 337 ile hazırlanan sentetik boya ve Acid Red 151'in kullanıldığı boya atıksuyundan fenton prosesi ile renk ve COD giderme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar sonunda sentetik numune için renk giderme verimi %96, COD giderme verimi 290 mg/L'den 55 mg/L düşürülerek %81

olarak gerçekleşmiştir. Atıksuda ise renk giderme verimi %91, COD giderme verimi 2380 mg/L'den 650 mg/l düşürülerek %73 olarak gerçekleşmiştir [37].

#### **2.4.3.2. Kimyasal Redüksiyon**

Kimyasal indirgeme tekstil atıksuları için kullanılan ön arıtma yöntemlerinden biridir. Örneğin azo boyar maddeler, çift azo bağının parçalanması ile aromatik aminlere dönüşür. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyar maddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Sodyum hiposüfit bu amaçla kullanılan kimyasal indirgenlerden biridir. Yaygın olarak kullanılan diğer indirgeyiciler ise; thioüre dioksit (formamidin sülfirik asit), sodyum borhidit, sodyum formaldehit sülfoksalat ve  $\text{SnCl}_2$ 'dir [39].

#### **2.4.3.3. Kimyasal Koagülasyon**

Kendi kendine çökelemeyen ve atık su içinde kolloidal olarak asılı halde bulunan maddeler, koagülant adı verilen çöktürücü kimyasallar ile elektrik yükleri nötralize edilerek topaklaştırılarak çöktürülürler, bu işleme kimyasal koagülasyon adı verilir. Koagülant maddenin işlevi, kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın nötralize edilmesi ile elde edilen bir elektriksel denge stabilizasyonudur. Teorik olarak tanımlanırsa, koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Bu olaya destabilizasyon adı verilmektedir. Flokülasyon ise kararlılığı bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip çökebilecek şekilde yumaklaşması işlemidir. [40] Bu sayede başlangıç atıksuyunda bulunan bulanıklık, AKM ve KOİ değerleri düşürülebilir.

En çok kullanılan koagülant ve flokülant yardımcı kimyasallar arasında,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  ve kireç sayılabilir.

Sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olduklarından renk giderim verimleri de yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon – flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur [34].

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

- Sadece dispers haldeki boyalar için yüksek renk giderme verimi elde edilebilmesi, çözünür haldeki boyalar içinse, etkili bir şekilde renk giderilmesi
- %70'in üzerinde renk giderimi için aşırı dozda koagülant kullanılması
- Aşırı koagülant kullanılmasından dolayı büyük miktarda çamur oluşumu
- Kimyasal madde tüketimi dolayısıyla işletme maliyetlerinin yüksek olması
- Sülfat miktarı fazla olan atıksularda kullanıldığında sülfat miktarının artması [41]

### 3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Teknolojik gelişmelere paralel olarak endüstrileşme de gelişmektedir. Tüm endüstriyel amaçları kapsayacak ilerlemelerle her geçen gün yeni ham maddeler ve son ürünler keşfedilmektedir. İleri üretim teknikleri, daha fazla doğal kaynak tüketimine ve de tehlikeli atık üretimini de beraberinde getirir. Örneğin tekstil son ürünlerine ait tüketici talepleri solmayan renkler ve yıpranmayan kumaşlardır. Bu özellikleri sağlamak için oldukça dayanıklı boyalar sentezlenmekte ve mukavemeti yüksek lifler, iplikler ve kumaşlar üretilmektedir. Bu tip maddelerin kullanıldığı üretimin sonucunda ortaya çıkan atık da son derece kararlı ve parçalanmaya dirençli olmaktadır. Günümüze kadar gelen geleneksel arıtma yöntemleri önceki yıllarda neredeyse tüm arıtma ihtiyaçlarına cevap verebilmekteydi. Ancak atık su karakterlerinin değişmesi, parçalanması zor kirleticilerin varlığı ve de küresel çevre politikalarıyla zorlanan katı emisyon ve deşarj limitleri, alternatif ve ileri arıtma yöntemlerine olan ihtiyacı doğurmuştur. Son yıllarda özellikle büyük molekülü tekstil boyar maddelerinin çıkış sularından giderilmesi için İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) geliştirilmeye başlanmıştır.

İleri oksidasyon prosesleri (İOP)'nin ortak özelliği, ortamda  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinin reaktivitesini arttırarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlamak, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerinin de tehlikesiz ve kendiliğinden parçalanabilir forma dönüştürmektir. İleri oksidasyon proseslerinde farklı reaktif sistemler kullanılsa da tümünde amaç  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinin üretimidir.  $\text{OH}^\bullet$  radikalleri olağanüstü reaktif türlerdir, çoğunlukla  $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  oran sabitleriyle en çok organik moleküller bölümüne tesir ederler [38]. Hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^\bullet$ ), suyun içeriğindeki organik ve inorganik bileşiklerle seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler [47]. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidant özelliktedirler [34]. Doğal sulardaki  $\text{OH}^\bullet$  konsantrasyonları, güneş ışınlarındaki ısı değişimlere ve suyun kompozisyonuna bağlıdır. Örneğin nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) göllerin,

nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli  $\text{OH}^\bullet$  kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümitik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluşumuna neden olmaktadır [35]. Hidrojen peroksitin doğrudan fotolizi  $\text{OH}^\bullet$  oluşturmaktadır, fakat  $\text{H}_2\text{O}_2$  güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle  $\text{OH}^\bullet$  oluşumu nispeten yavaştır [34].



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da  $\text{OH}^\bullet$  oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir [36].

İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Başlıca avantajları kirlenmelerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesindeki salınımlara karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi ve yüksek enerji iç ihtiyacıdır [37].

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

İspatlanmış ileri oksidasyon prosesleri aşağıdaki tabloda verilmektedir:

Tablo 3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri [38]

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

Fotokatalitik oksidasyon bir ileri oksidasyon prosesidir. Katalizör, reaksiyon kinetiğine etkiyerek reaksiyon hızını arttıran ama kendisi reaksiyona girmeyen ve yapısı değişmeyen maddedir. Katalitik bir reaksiyon fotonların bulunduğu bir ortamda gerçekleştiğinde sistem fotokatalitik olur. Katalizör substrat ile doğal veya uyarılmış durumda ve/veya birincil foto ürün ile birbirleriyle etkileşerek fotoreaksiyonu hızlandırabilir. Proses bir oksidant ve ultraviyole ışık kaynağı kullandığında homojen; hava, yarı iletken metal oksitler (fotokatalizör) ve ultraviyole ışınım kullandığında ise heterojen olur [42].

Fotokatalitik proses, bir katalizör eşliğinde ortamda fotonların bulunmasıyla fotoreaksiyonun hızlandırılmasıdır. Bu tanımın içinde ışık kaynağı, katalizör ve de başlatıcı madde kapsamaktadır [42].

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

### 3.1. Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Atıksudan organik kirleticilerin giderilmesi için ozon veya hidrojen peroksit gibi kimyasal oksitleyicilerin kullanıldığı ve çözünmüş karbonlu

bileşiklerin yakıldığı oksidasyon prosesleri gerekir [46].  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$  veya diğerleri gibi bir yükseltgen ve benzer ışık çiftleri organik karbonlu bileşiklerin  $CO_2$ 'e mineralizasyonuna izin verir [64,65].

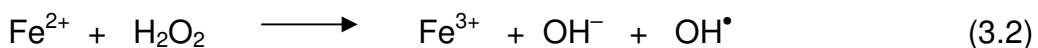
$O_3/UV$  ışık enerjisini kullanmada  $H_2O_2/UV$ 'den daha etkili olmasına ve miktar olarak aynı  $H_2O_2$ 'yi vermesine rağmen sadece fotolizleşmiş ozonun %5'i  $OH^\bullet$  radikallerine dönüşür. UV ışığını soğuracak organik maddelerin bulunduğu çözeltide çok fazla miktar kullanmadıkça  $H_2O_2$  verimsiz olur.  $O_3/HO_2^-$  için  $OH^\bullet$  oluşumu ise alkali ortamda asidik ortamdaki daha etkilidir.  $pH_5 > 7$ '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 [46]. Dolayısıyla çözelti pH değerlerinin 6'nın altında olması tercih edilir. Burada  $CO_3^{\cdot-}$  ve  $\bullet OH$  radikalleri birlikte çalışır, daha sonra radikal yükseltgen türler için baskındır.

Homojen fazda üretilen  $OH^\bullet$  radikallerinin daha etkili sistemi kuantum veriminin  $\phi_{254}$ , 0.50 olduğu  $H_2O_2/UV$ 'dir.  $H_2O_2/UV$ 'den  $OH^\bullet$  radikallerinin oluşumu pH ve sıcaklıktan bağımsızdır, fakat uygulamalı verimi pH'a ve atıksu içindeki karbonatların miktarına bağlıdır [46].

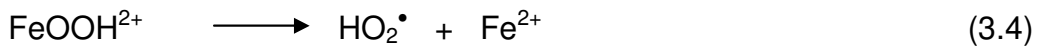
### 3.1.1. Fenton Prosesleri

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 birbirleriyle reaksiyona girerek kuvvetli bir oksitleyici olan hidroksil radikallerinin oluşturulması esasına dayanmaktadır [44].

Fenton reaktifi ile  $OH^\bullet$  radikallerinin üretimi  $Fe^{2+}$  tuzlarına  $H_2O_2$ 'nin eklenmesiyle meydana gelir [43].



$\text{OH}^\bullet$  radikalleri üretiminin çok basit bir yöntemidir. Atık sularda demirin bol olduğu düşünülürse atıksu arıtımı için bu reaktif oldukça cazip bir oksidasyon sistemidir. Toksik olmayan elementin ve hidrojen peroksitin eldesi kolay ve çevre açısından güvenlidir. Sistem davranışı ancak bir reaksiyon zinciri modeli ile bütünüyle açıklanabilir [43].

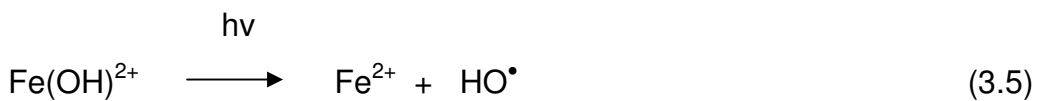


Hidroksil radikali  $\text{OH}^\bullet$ , organik bileşikle etkileşir ve bileşiği kimyasal olarak parçalar. Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyon yöntemlerinin bir kombinasyonu olarak düşünülebilir. Reaksiyon boyunca  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu oluşturulur ve bu serbest demir iyonu atıksudaki boya moleküllerini koagüle ederek çöktürür [45].

Fenton proseslerinin en büyük dezavantajı etkin çalışma pH aralığının sınırlı olması ve kullanılan demirli katalizörün çöktürülmesi sonucu oluşan arıtma çamurunun yeniden arıtılması gerekliliği ve buna bağlı olarak arıtım maliyetinin artması gibi nedenlerden dolayı tek başına uygulanmaz [46].

### 3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri

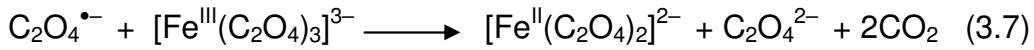
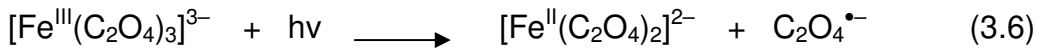
Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, 300nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV–VIS ışınlamasıyla büyük ölçüde arttırılabilmektedir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. Bu şartlarda  $\text{Fe}^{3+}$  komplekslerinin fotolizi ile  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları yeniden üretilir ve



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyon zinciri meydana gelir. Foto-fenton proseslerine dair laboratuvar ölçekli pek çok çalışma yapılmasına rağmen büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları hakkındaki veriler çok kısıtlıdır. Fenton proseslerinin etkin pH aralığının dar olması nedeniyle dikkatli pH izlemesi gerektirir ve arıtma çamurunun bertarafı halen problemdir [43].

### 3.1.3. UV/Fe<sup>3+</sup> – Oksalat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

UV–VIS/Demiroksalat/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminin organik kirletici degradasyon veriminin Foto-fenton proseslerinden daha yüksek olduğu ispatlanmıştır [43]. Bu reaksiyon zinciri aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



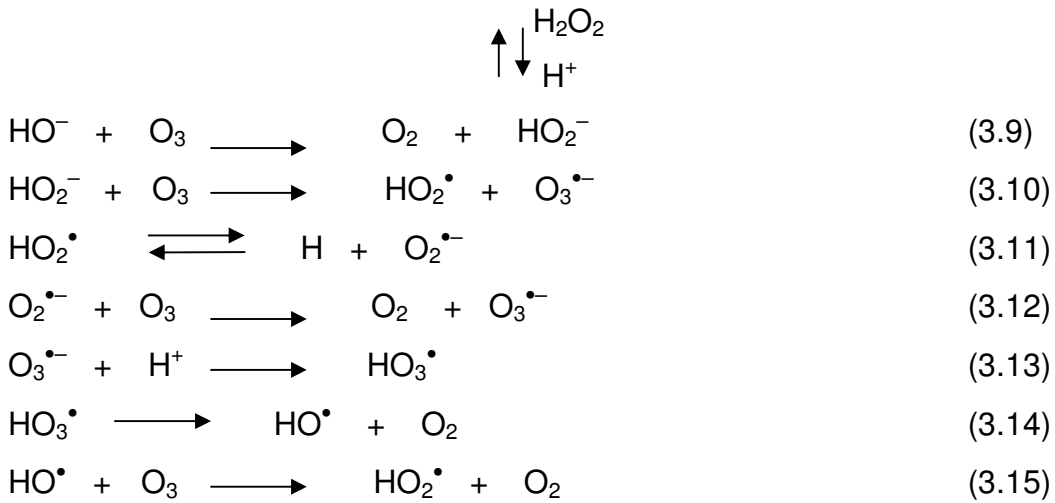
Demiroksalat, Fe<sup>3+</sup> – polikarboksilat komplekslerinin en eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması ile karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe<sup>2+</sup> veya sürekli Fenton reaktifi sağlayan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'li bileşik içindeki oksalatlar 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<sup>2+</sup> oluşumunun kuantum verimi 1.0 – 1.2 iken foto – Fenton prosesi ile Fe<sup>2+</sup>'nin ışıması 313nm'de 0.14'den 360nm'de 0.017'ye kadar azalır [43].

- Verimler arasındaki belirgin fark  $\text{H}_2\text{O}_2$  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  $\text{Fe}^{3+}$  içeren atıksularda görülmektedir [43].

### 3.1.4. Ozon Su ve Ozon/UV Sistemi

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{O}_3/\text{UV}$  proseslerinin mekanizmasının kimyasal olarak açıklanabilmesi için sulu alkali çözeltiler içinde ozon davranışının ortaya konması gerekmektedir. Ozonun kararsız kimyasal yapısı ve kısa ömürlü olması Hoigné ve arkadaşları tarafından test edildi [61]. Hoigné, sulu çözeltideki ozon ayrışmasının  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinin oluşumundan dolayı geliştiğini gösterdi. Reaksiyon mekanizmasındaki  $\text{OH}^-$  iyonu başlatıcı (initiator) rolüne sahiptir [43].

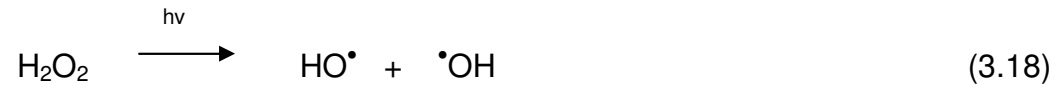


Sulu çözelti içinde ozon ayrışması gerçekleştiği sürece  $\text{H}_2\text{O}_2$  sarfiyatı vardır. Bu nedenle ozonlu sulu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesiyle reaksiyon dengesi sağa kayarak  $\text{OH}^\bullet$  radikalleri oluşumunu ve dolayısıyla  $\text{O}_3$  parçalanma oranını artıracaktır. Ozonun ayrışma mekanizmasında aktif türler konsantrasyonun pH'a kesin olarak bağlı olduğu bileşik baz  $\text{HO}_2^-$  olduğu için pH'ın etkisi de bellidir. pH artışı ve sulu ozonlu çözeltiye  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin eklenmesi bu şekilde  $\text{OH}^\bullet$  radikalleri üretiminin daha yüksek oranları ile ve radikal zincir ayrışma prosesinde  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinin daha yüksek kararlı hal konsantrasyonlarının elde edilmesi ile sonuçlanabilir [43].

Bu sisteme  $H_2O_2$  dozaj sistemi eklenmesi gerektiğinden bir tek  $O_3$  kullanılmasını kabul eden  $H_2O_2/O_3$  prosesinin kullanılmasının önemli değişiklikler içermeyeceği söylenmelidir [43].

Ozonun suda UV ışığıyla fotolizi,  $OH^\bullet$  oluşturmak üzere UV radyasyonu ya da ozonla reaksiyona giren  $H_2O_2$  oluşturmaktadır [50].

$O_3/UV$  prosesi etkili oksidasyon ve su içinde toksik ve ateşe dayanıklı organiklerin yok edilmesi için ileri su arıtım metodudur. Aslında böyle heterojen ortam için uygun bir reaktör içinde ozonla doymuş sulu sistemler 254nm’ de UV ışığı ile ışık yayılır. 254nm’ de  $O_3$ ’ün söndürme katsayısı  $H_2O_2$ ’ den  $3600 M^{-1} cm^{-1}$  çok daha yüksektir.  $^\bullet OH$  radikalleri farklı reaksiyon yollarından geçerek üretildiğinden  $O_3/UV$  oksidasyon prosesi diğerlerinden daha kompleksir [37].

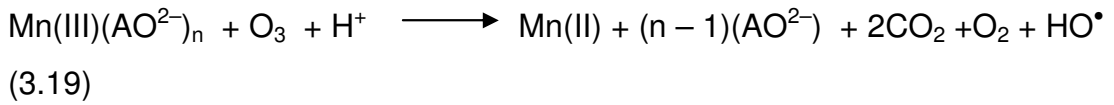


Bu şartlar altında sistemin hem  $O_3/H_2O_2$  hem de  $H_2O_2/UV$  sistemlerinin kimyasal davranışına sahip olduğu aşıkardır. Fotokimyasal bakış açısından ozonun absorpsiyon spektrumu  $H_2O_2$ ’den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti sağlamaktadır ve örneğin aromatikler daha şüpheli olmasından iç filtre etkileri sağlamaktadır [37].

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

$HO^\bullet$  üretecek ozonun ayrışmasını artırmak için bir diğer metoda  $Mn^{2+}/oksalik asit$  sistemi olabilir. Oksalik asitten katalizleşmiş  $Mn^{2+}$  ozonlama  $pH > 4.0$ ’da  $Mn(III)$  – dioksalat ve  $Mn(III)$  – trioksalatın oluştuğu radikal

mekanizmaya göre geliştiği gösterildi. Bu şartlar altında muhtemel oksidasyon reaksiyonu şu şekildedir:



Manganes kompleksleri ve ozon arasında reaksiyonun bir sonucu olarak  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinin oluşumundan dolayı devam eder. Sistemin priazin ve pridin gibi ateşe dayanıklı kirleticilerin azaltımı için etkili olduğu kanıtlandı [43].

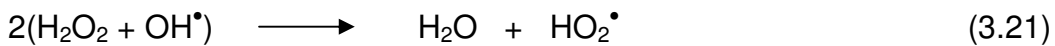
### 3.1.6. $\text{H}_2\text{O}_2$ Fotolizi

Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır [49]. Hidrojen peroksit UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır. UV ışığı ile hidrojen peroksitin ışınlanması çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen  $\text{OH}^\bullet$  oluşturmaktadır [51].

Bu yöntem , 280nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte  $\text{H}_2\text{O}_2$  içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu etkileşim  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin homolitik ayrılmasına neden olur [43].



Sulu çözeltide, su moleküllerinin kafes etkisi birinci kuantum verimi 0.5'te azaltılır.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin kendisi  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinden etkilendiği için



kuantum verimi 1 olur [43].

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm'de  $18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  olan  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu  $\text{H}_2\text{O}_2$ '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  $\text{HO}_2^-$  peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [43].

### 3.2. Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

UV ışığı ve yarı iletken metal oksitlerin varlığında kirleticilerin degradasyonu (fotokatalitik degradasyon), bir çok organik kirletici ve toksik madde gideriminde etkin bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspanse halde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemin en aktif yükseltgenleridir [17].

Heterojen fotokataliz prosesleri, hafif veya toplam oksidasyonlar, dehidrojenasyon, hidrojen transferi,  $\text{O}_2^{18} - \text{O}_2^{16}$  ve döteryum – alkan izotopik değişimi, metal birikimi, su toksisitesini giderme, gaz fazındaki 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 kataliz prosesi ise birbirinden bağımsız beş aşamaya ayrılabilir [37]:

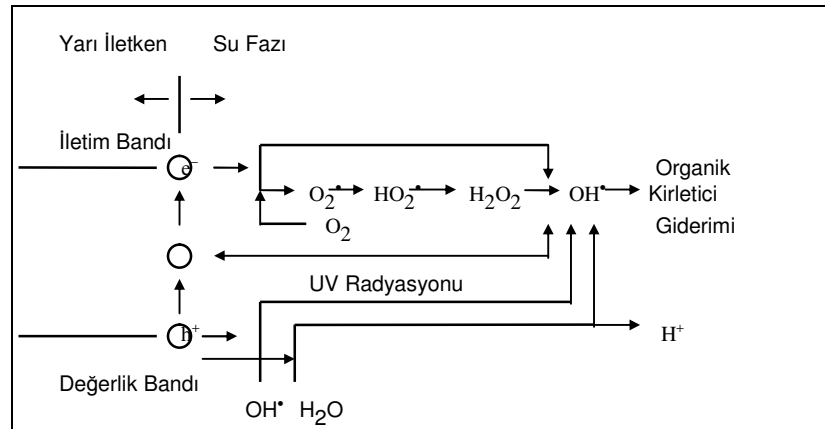
1. Reaktiflerin akışkan faz içinde yüzeye transferi
2. Reaktiflerden en az birinin yüzeyde adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış faz içinde reaksiyon
4. Ürünün desorpsiyonu
5. Arayüzey bölgesinden ürünlerin giderimi

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 yeteneği olur [37].

Birçok metal oksidin yarı iletken olduğu bilinmektedir. Şimdiye kadar fotokatalitik degradasyon için  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{SiC}$  ve  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  gibi çok sayıda madde; alifatik aromatikler, boyalar, pestisitler ve herbisitler gibi çok sayıdaki organik kirleticinin bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır [33,51]. Bunlar içerisinde fotokatalitik prosese en uygun ve aktif yarı iletkenin ise,  $\text{TiO}_2$  olduğu belirlenmiştir.  $\text{TiO}_2$ , geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir [52]. Bunun yanı sıra, diğer maddelerin aksine korozyona da neden olmamaktadır.  $\text{TiO}_2$ 'nin fotokatalitik aktivitesi ise, hammaddeye ve  $\text{TiO}_2$ 'i hazırlamak için kullanılan metoda bağlıdır [39-44].

Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili fotokatalizördürler. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan değerlik bandı (VB) ve boş enerji seviyelerini içeren iletim bandından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletken kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir [75]. Değerlik bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler.



Şekil 3.1. Yarı İletken Parçacıkta Hidroksil Radikalinin Oluşum Mekanizması

UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir.  $\text{OH}^-$  iyonları ve  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri,  $\text{TiO}_2$  yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki  $\text{OH}^-$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  gruplarının  $\text{TiO}_2$ 'in değerlik bant boşlukları ile  $\text{OH}^\bullet$  oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür [34].

Yarı iletkenlerde  $\text{OH}^\bullet$  oluşumu iki şekilde gerçekleşir:

1. Değerlik bandı boşluklarının adsorblanan  $\text{H}_2\text{O}$  ya da yüzey  $\text{OH}^-$  grupları ile reaksiyonu yoluyla;



2.  $\text{O}_2^{\bullet-}$  'den,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oluşumu yoluyla; Yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) vermek üzere reaksiyona girer. Asidik koşullarda  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ile  $\text{H}^+$  reaksiyonundan perhidroksil radikali ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) oluşabilir. Perhidroksil radikali daha sonra hidrojen peroksit oluşturur.



$\text{H}_2\text{O}_2$ ' in herhangi bir reaksiyonla parçalanması  $\text{OH}^\bullet$  meydana getirmektedir [51].  $\text{H}_2\text{O}_2$ , elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve  $\text{OH}^\bullet$  meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır. Yarı iletken partikül yüzeyinde meydana gelen  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotolizi (heterojen fotoliz) daha verimlidir ve homojen  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotolizinin gözlenmediği dalga boylarında meydana gelmektedir.



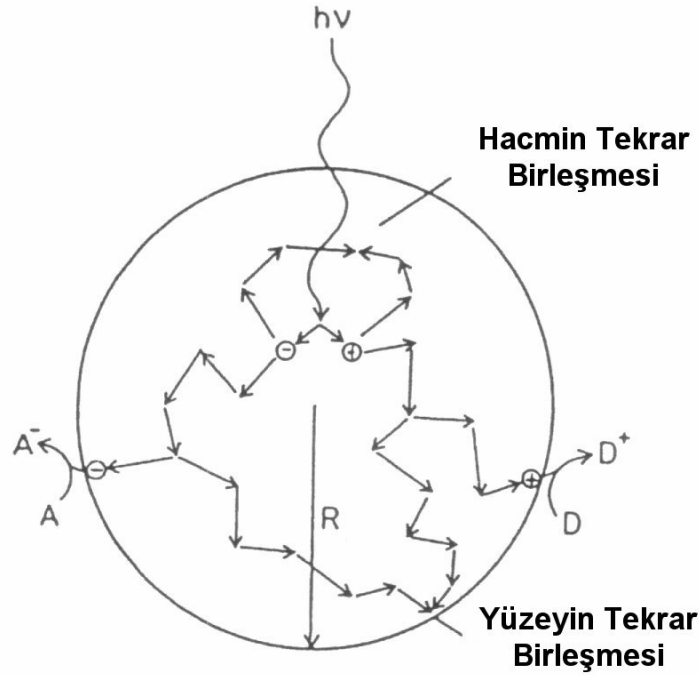


Uyarılmış partiküller üzerinde ya da yakınında uygun alıcıların olmaması durumunda elektron-boşluk çiftleri birleşmektedir. Bu olay enerji bantları arasında ya da yüzeyde meydana gelmektedir. Elektron-boşluk çiftlerinin birleşmesi sonucunda fotokatalitik verim azalmaktadır. Çevre şartlarına bağlı olarak elektron-boşluk prosesinin ömrü, birkaç nanosaniye ile birkaç saat arasında olabilmektedir [36].



Günümüzde  $\text{TiO}_2$  varlığında fotokatalitik bozunma; ucuzluğu, basit oluşu, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyeleri sağlanabilmesi nedeniyle ticari açıdan da ilgi görmektedir [35].

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde,  $\text{TiO}_2$  iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspanse halde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekilde (örn. kuvars kum, cam, aktif karbon vb). Immobilize  $\text{TiO}_2$  kullanımının etkinliği, genellikle süspanse  $\text{TiO}_2$ 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş  $\text{TiO}_2$  kullanımı süspanse halde  $\text{TiO}_2$  kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde  $\text{TiO}_2$  kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır [37]. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (pH gibi), oksidant kullanımı ( $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır.



Şekil 3.2. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler

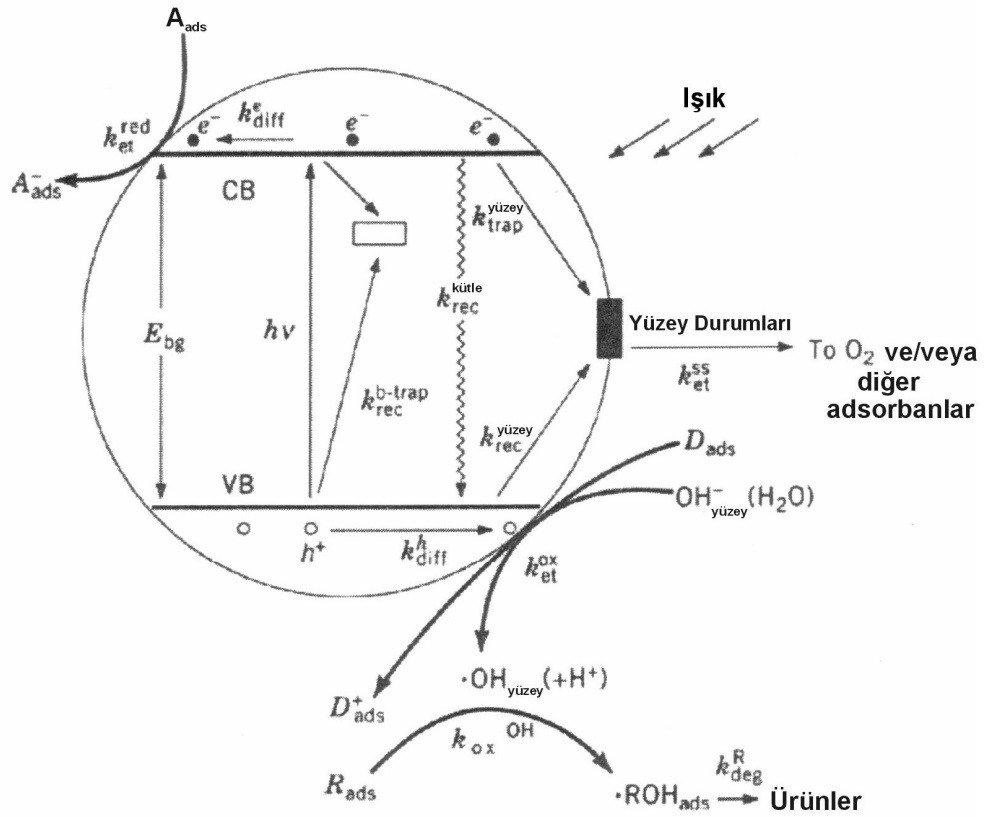
Titanyum dioksit sıvıda yayılan büyük miktarda organik kirliliğin mineralizasyonunu fotokataliz için çok büyük ve geniş miktarda kullanılır ve fotokatalizörler burada tartışılır. Bu foto katalize olmuş mineralizasyon sürekli olarak daha yüksek ortalama oksijen – karbon oranları serisinin yapısı yolu ile tipik olarak ilerler sonunda  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'ya yükseltgenir. Fenolün bu durumunda, heterojen fotokataliz çalışmalarında model bir bileşik sıklıkla kullanılır, mineralizasyon birkaç hidroksilleşmiş yapısı ile ilerler ki baskın olarak hidrokinin ve catechol içerir. Organik bileşikler,  $X^-$  iyonları veren halokarbonlara ve  $CO_2$ 'ye ek olarak  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  e okside olmuş fosfor, sülfür ve azot atomları içerirler. Bazı durumlarda N atomları  $NH_3$ 'e indirgenerek dönüştürülür [59].

Heterojen fotokataliz örneğin titanyum dioksit  $TiO_2$ , çinko oksit  $ZnO$  veya kadmiyum sülfid  $CdS$  gibi yarı iletken (SC) fotokatalizörün ışınmasına 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 [46].

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 [46]:

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



Şekil 3.3. Sırasıyla  $k_{et}^{red}$  ve  $k_{et}^{oks}$  Oranlarında Redüksiyona ( $A_{ads}$ ) ve Oksidasyona ( $D_{ads}$ ) Uğrama Yeteneği Olan Yarı İletken Partikülün Yüzeyi Üzerinde Adsorplanmış Kimyasal Türlerin  $A_{ads}$  ve  $D_{ads}$  Gösterildiği Yarı İletken Kümesindeki Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler. İndis et=elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin  $k^{OH}$ . İndisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir.  $E_{bg}$ =band delik enerjisi; CB ve VB sırasıyla yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir.

Işıl üretilmiş elektronlar ve delikler ile gerçekleştirilen fotoreaksiyonların tipinin termodinamik sınırlamalarını göstermek için organik grupların oksidasyonu için gösterilen redoks potansiyel alanlarıdır. Bu şekilde, A'nın redoks seviyesi yarı iletkenin CB seviyesi altında kalırsa verilen türlerin (A) redüksiyonu (şekil 3.2) meydana gelir. Benzer şekilde, D'nin oksidasyonu gerçekleştirilirse onun redoks seviyesi yarı iletken değerlik bandı üzerinde durmalıdır. A'nın redoks seviyesi (veya D) yarı iletkenin

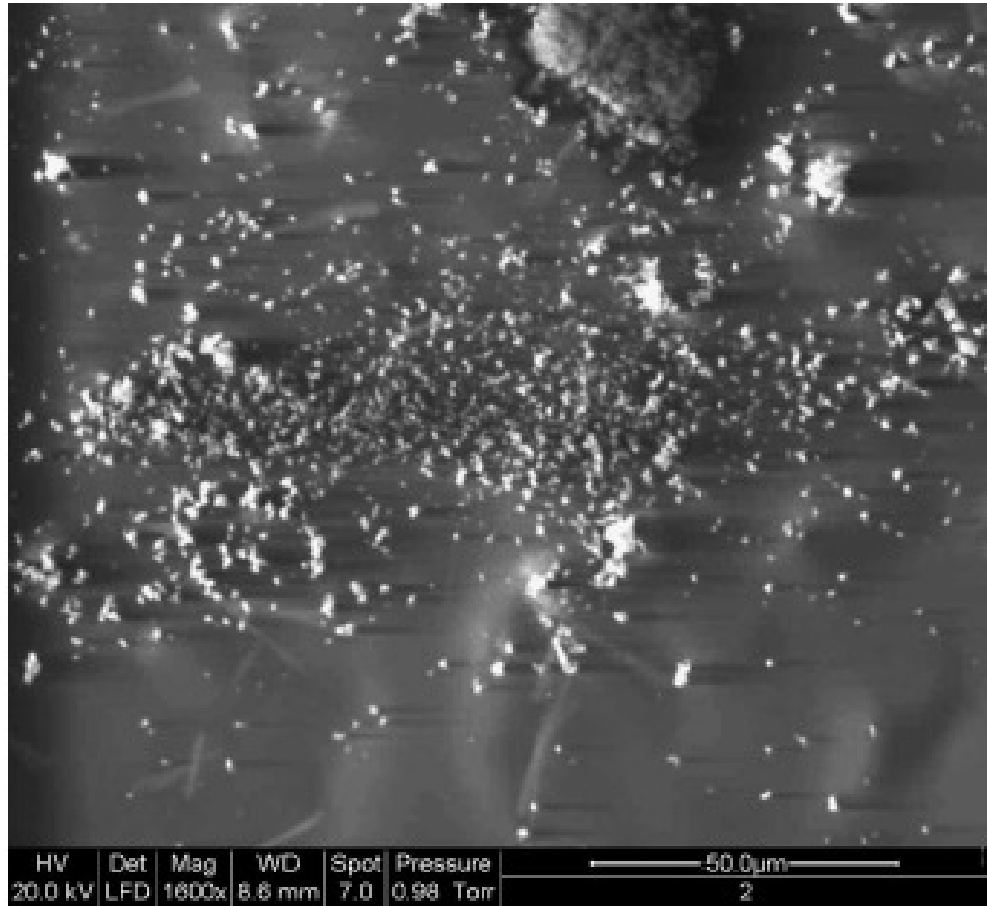
değerlik ve iletim bandı arasında yerleştirildiğinde hem redüksiyon hem de oksidasyon prosesleri meydana gelebilir. Bu, tipik olarak fotokatalizleşmiş mineralizasyon sonunda nicel olarak  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya oksitlenerek daha yüksek oksijen–karbon oranlarından oluşan bir seri 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  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$ 'e, ek olarak  $\text{CO}_2$ 'e oksitlenir; halokarbonlar  $\text{X}^-$  iyonları verir. Bazı durumlarda N atomları redüksiyon şeklinde  $\text{NH}_3$ 'e dönüştürülür [46].

### 3.3 Katalizörler

Fotokatalitik proseslerde katalizör olarak chalcogenid adı verilen  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , vs. gibi metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar göstermiştir ki titanyum oksit en iyi kuantum verimini ve buna bağlı olarak en iyi fotokatalitik performansı göstermiştir. Kristal formu, doğal (tabii titandioksit ve brokite) veya yapay ( $\text{TiO}_2 - \text{B}$ ,  $\text{TiO}_2 - \text{H}$ ) titanyum oksitlerin en aktifidir. Kristal formu termodinamik olarak doğal titan dioksitten daha az stabil olsa da kristalin oluşumu kinetiksel olarak daha düşük sıcaklıkta ( $<600^\circ\text{C}$ ) tercih edilir. Bu düşük sıcaklık, yüksek yüzey alanını, adsorpsiyon ve kataliz için aktif yerlerin daha yüksek bir yüzey yoğunluğunu açıklayabilir [46].

$\text{TiO}_2$  ucuzluğu, kararlı yapısı ve sudaki organik kirleticileri UV ışını altında oksijen, su ve  $\text{CO}_2$  gibi zararsız bileşiklere parçalaması nedeniyle en çok kullanılan yarı iletken maddedir. Avrupa ve ABD' inde içme suyu dezenfeksiyonu ve organik madde giderişi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. En belirgin dezavantajı uygulama sonunda su içinde süspansiyon halde kalan  $\text{TiO}_2$ 'in sudan ayrılmasının zorluğu ve solar enerjinin maksimum %10' unun  $\text{TiO}_2$  yüzeyinde kullanılabilesidir. [38]

Fotokatalitik bozunma işlemlerinde yaygın kullanılmaya başlanan ve  $\text{TiO}_2$ ' e alternatif bir diğer yarı iletken  $\text{ZnO}$ ' dir.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ' ye göre ucuz olmasının yanında bazı fotokatalitik reaksiyonlar için daha iyi performans göstermektedir. [40-41] Çinko Oksitlerin büyük önemi 366 nm'den küçük ultraviyole ışığı tamamen absorblamasıdır ve böylece beyaz pigmentler arasında benzersizdir. Onun yüksek refreaktif indeksleri onu iyi bir maksimum ışık dağılımı için 0,25  $\mu\text{m}$  çapta iyi bir beyaz pigment yapar çinko oksidin kristal yapısı çinko fazlalık yada eksikliği ve yabancı iyonların varlığı gibi stabilize kusurlara uygundur ve yinede yararlı iletken özelliklere sahiptir. [76,77] Bir amfoterik malzeme olarak çinkooksit zinkat şekline güçlü alkalilerle ve çinko tuzu şekline asitlerle tepki verir. Oksijen polimer moleküllerde sülfür ve klor içeren thiokol ve neoprene gibi belli elastomerlerde (sentetik kauçuk madde) tekbaşına hızlandırıcı olarak kullanılır. Çinko oksit karbondioksitle nemli havada oksikarbonat şeklinde tepki verir. Hidrojen sülfid, kükürt dioksit ve klor gibi asidik gazlar çinko oksitle tepki verir ve karbonmonoksit veya hidrojen çinko oksit silikat gazlarda sodyum oksit yerini alır. [78] Şekil 3.4'de yarı iletken fotokatalizör  $\text{ZnO}$ ' nun 1600x' de resmi gösterilmektedir.



Şekil 3.4. 1600x'de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi [42]

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

Tablo 3.2 Bazı Yarı İletkenlerin pH'1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik ve İletkenlik Band Enerjileri [42]

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

Karanlıkta ve sulu elektrolit ortamda titanyum dioksit yüzeyinin belli elektronik özellikleri ve farklı sayıda adsorpsiyon noktaları vardır ve bu noktalar üzerinde anyonlar, katyonlar, organikler ve kimyasal sorpsiyon veya fiziksel sorpsiyon, tersinir veya tersinir olmayan diğer mevcut türler adsorpsiyon yapabilirler. İki yüzey komşu  $Ti^{4+}$  iyonlarına köprü kuran  $OH^-$  grubu ve bazik karaktere sahip uç  $Ti^{4+}-OH^-$  grubu olmak üzere iki tür yüzey hidroksil grubu vardır. Yüzey  $OH^-$  gruplarının sayısı yüzey miktarının %50'sinden daha az gösterilen ca  $5/nm^2$ 'dir; teorik olarak sayı ca  $5-10/nm^2$ 'dir. Doğru sayı kristal düzlemin tipine bağlıdır. Dış (ortam) sıcaklıkta  $TiO_2$  için fikir birliği  $7-10 OH^-/nm^2$  (veya  $7-10 \cdot 10^{14} OH^-/cm^2$ ) olarak görünür. Kimyasal sorplanmış su molekülleri tabi  $TiO_2$  için yaklaşık  $2-3/nm^2$ 'deki miktarları yüzey  $Ti^{4+}$  iyonlarını direkt olarak kuşatır [46].

### 3.4 UV AYDINLATMASI

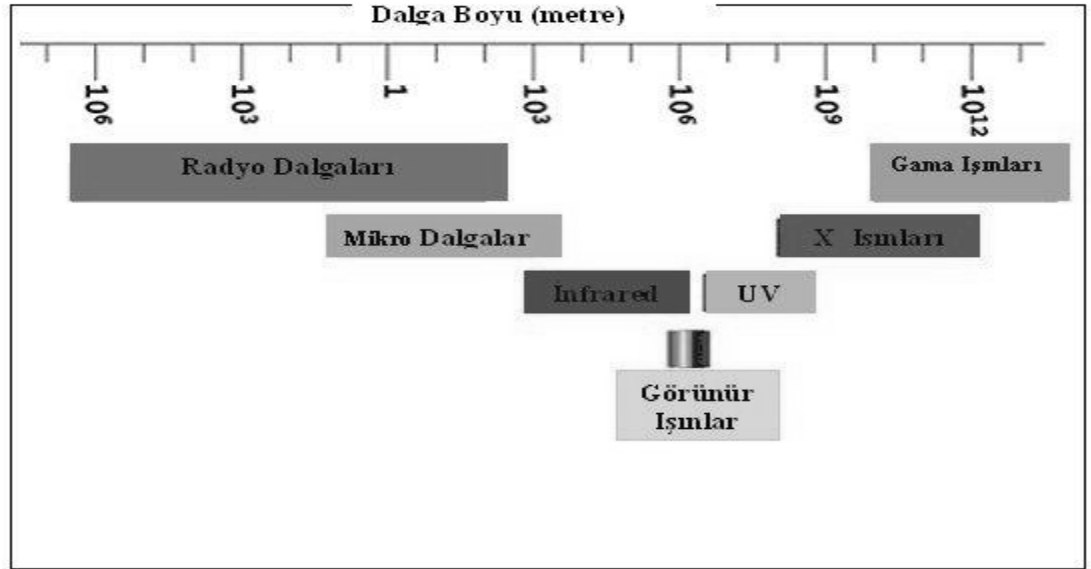
Fotokatalitik prosesler için katalizör kadar olmazsa olmaz bir diğer bileşen de ışınma kaynağı yani aydınlatmadır. Fotokatalitik proseslerde en yaygın kullanılan ve en etkin olduğu bilenen aydınlatma tipi UV ışınlarıdır. UV ışınlarının esas kaynağı güneştir. Güneş elektromanyetik dalga uzunluğunda geniş bir enerji spektrumu yayar. Güneş ışınları başlıca kızıl ötesi ışınlar(infrared) (IR), görünür ışınlar ve morötesi(ultra viyole) (UV) ışınlar olarak sınıflandırılır. UV ışınları da kendi içinde dalga boylarına göre, UV-A,UV-B ve UV-C olmak üzere üçe ayrılır [17].



Şekil 3.5.Güneş ışığı Spektrumu

UV/Vis ışımayla maddenin etkileşimi atom yada molekülün elektron orbital kabuğuyla ilişkilidir [79]. Atomun yada molekülün kendi yörüngesinde hareket eden elektron (e), ışımının etkisiyle kendi yörüngesinden ayrılacak kadar bir enerji kazanır; bu enerjisiyle birlikte molekül orbital kuramına göre elektron(e) bir üst kademeye (karşıt bağ orbitali) geçerek atomun yada molekülün aktif hale yani radikal hale gelmesini sağlar [80].Sonuçta karşıt bağ orbitaline geçmiş olan elektron (e) belli bir süre sonra ışıma yaparak eski yerine geri döner. Dönerken aldığı enerjiyi geri bırakır, bu enerjiye elektro magnetik dalga denmektedir [81]. Elektro magnetik ışıma foton akımı olarak düşünülebilir [83].

Dalga boyu aralığı; sıvı yada gaz fazındaki organik ve inorganik moleküllerin adsorplama kapasitesiyle tanımlanmaktadır. Elektromagnetik spektrumun fotokimyasal aktivite bölgesi 5 bant aralığına bölünmüştür. Bunlar; UV(VUV), UV-C, UV-B, UV-A ve VİS bölgeleridir. Her bir UV spektral bölgesinin farklı etki alanları bulunmaktadır. UV-B bölgesi  $\lambda$  280 –320nm arasında bulunmaktadır.  $\gamma$  –ışması ,  $\chi$  –ray,VUV iyonlaşmanın elektromagnetik ışıması yüksek enerjilidir. Foto iyonlaşma; molekülden elektron çıkartılmasıdır. 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. UV-C ışımasını absorplayan organizmadaki hücreler ciddi mutasyona uğrar yada ölür. UV-C bakterilerin, mikroorganizmaların, virüslerin yaşamsal faaliyetlerini engellediğinden dezenfeksiyon için yaygın kullanılır . Oksijen ve ozonun absorplama etkisiyle UV-C ve VUV ışıması yeryüzüne ulaşmaz, UV-B ve UV-A ışıması yeryüzüne ulaşarak cilt kanserlerine ve güneş yanıklarına sebep olmaktadır. VİS bölge ise fotosentezin ve biyolojik reaksiyonların 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 . Bu olayla zararlı ışınlar absorblanmış olur. [88]



Fotokatalitik proseslerde gerçekleştirilen aydınlatma altında yüzey karakteristikleri adsorpsiyon yerlerinin oluşumunu değiştirerek anormal değişikliklere uğrayabilir. Bu şekilde karanlık adsorpsiyon – desorpsiyon olayları değiştirilir ve fotoadsorpsiyon – fotodesorpsiyon dengesinden çıkan ek olaylar meydana gelir . [88]

Güneş, güçlü bir parçacık ve elektromanyetik radyasyon kaynağıdır. Diğer deyişle güneş radyasyonu diye adlandırılır. Dünya dışından gelen güneş radyasyonu, Dünya yüzeyine ulaşan güneş radyasyonu ile kıyaslandığında ışık yoğunluğu ve tayf dağılımının farklı olduğu görülür. Bu güneş radyasyonunun dağılma ve atmosferik komponentler tarafından absorbe olması nedeniyle azalmasının sonucudur . [88]

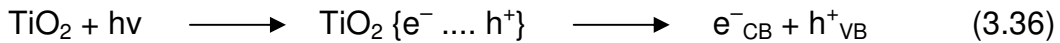
Küresel radyasyon dağılımı atmosferik şartlara bağlıdır. Ortalama değer standart şartlarda hesaplanır. Dünya yüzeyine güneş parlaklığının sadece yaklaşık % 4,5'i varır ve UV ışığın dalga boyu 300 nm nin üzerindedir. Yaklaşık % 43'ü görünür ışıktır ve %53'ü kızılötesi ışık olarak görünür. [88]

Dünyadışı güneş parlaklığının 400 nm dalga boyunun altındaki spektral dağılımı ile ilgili Tablo 3.3. de özetlenmiştir.

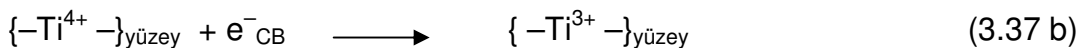
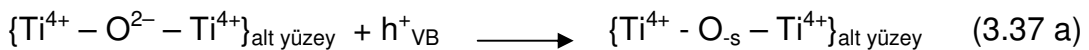
Tablo 3.3. Dünyadaki Güneş Parlaklığının ( $E_{ex}$ ) Bağlı Tayf Dağılımının, 400 nm nin Altındaki Dalgaboyu İle Bağlantısı [84]

| Dalgaboyu aralığı<br>( $\Delta\lambda$ /nm) | Güneş tayf parlaklığı<br>$E_{ex, \Delta\lambda}/Wm^{-2}$ | Rölatif değerler<br>$E_{ex}=1367Wm^{-2}$ |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 315-400 (UV-A)                              | -                                                        | 7%                                       |
| 280-315 (UV-B)                              | -                                                        | 1.5%                                     |
| <280                                        | -                                                        | 0.5%                                     |
| 180-400(VUV/UV)                             | 118                                                      | -                                        |
| <180                                        | 0.023                                                    | -                                        |
| 100-150                                     | 0.0075                                                   | -                                        |
| 10-100                                      | 0.002                                                    | -                                        |
| 1-10(X-Rays)                                | $5 \times 10^{-5}$                                       | -                                        |
| 0.1-1 <sup>e)</sup>                         | $1 \times 10^{-4}$                                       | -                                        |

TiO<sub>2</sub> patikülleri ile yakın – UV ışık (dalga boyu <400 nm) absorpsiyonu sonrası birincil fotokimyasal hareket, iletim bandı elektronlarını ( $e^-_{CB}$ ) ve değerlik band deliklerini ( $h^+_{VB}$ ) ayırmanın aralık şarj bölgesindeki elektrik alan gradyanı ile kolaylaştırıldığı yerde (denklem 3.26) elektron–delik çiftlerinin üretilmesidir [37].

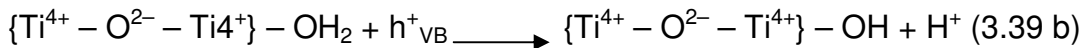
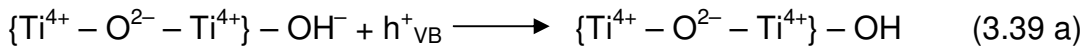


Kimyasal olarak değerlik band seviyeleri ile birleştirilmiş delik, ışığın absorplandığı bölgedeki yüzey veya alt yüzeyde sorgulanır. İletim band potansiyelinde hareketsiz tutulan elektronların büyük değişkenliği partikül içinden yer değiştirmesini kolaylaştırır. Delik için esas yüzey enerji tuzakları  $\{Ti^{4+} - O^{2-} - Ti^{4+}\}$  ile ve elektronlar için yüzey tuzakları  $\{-Ti^{4+}-\}$  (denk. 3.27) ve sırasıyla yüzey adsorplanmış elektron vericileri ( $D_{ads}$ ) ve alıcıları ( $A_{ads}$ ) ile ara yüzey elektron transferi üzerinden sonunda dışsal tuzaklarla tutulduğu yerde birkaç piko saniye içinde her iki şarj iletkenleri yüzeyde hızla yer değiştirirler (denk. 3.28) [37].



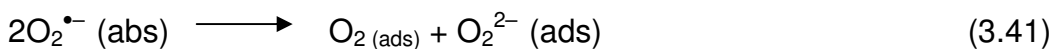
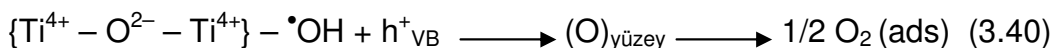


Denklem 3.27'nin tersi hızlı  $e^-/h^+$  tekrar birleşmesi  $TiO_2$  fotokatalizörünün ışık uyarılmasından önce ilk adsorbe edilmiş D ve A'yı gerektirir. Hidratlı ve hidroksilleşmiş  $TiO_2$  kristal yüzeyi durumunda ara yüzey elektron transferi ile delik tutulması yüzey – bağlı  $\bullet OH$  radikallerini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

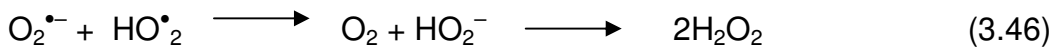
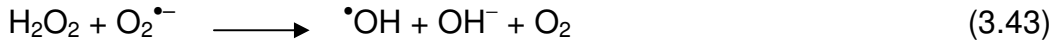


Kullanılan yarı iletken için bu denge ve adsorpsiyonun boyutu ortamın pH'sına ve sıfır şarj noktasına (pzc) bağlıdır. Kristal  $TiO_2$  için pzc ca 6.0 – 6.4'dür. Sırasıyla bu, diğerleri arasında örneğin iyonların oluşumu ve iyonik kuvvet gibi partikül çevresinden son derece etkilenir. Asit ortamda partikül yüzeyi pozitif olarak yüklenir ve bu şekilde anyonik ve polar substratların adsorpsiyonunu (qv) arttırması gerekir; alkali ortamda yüzey yükü negatiftir ve katyonik türlerin adsorpsiyonunu tercih etmelidir [37].

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



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



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

### 3.5. Reaksiyon Kinetiklerine Etki Eden Fiziksel Parametreler

#### 3.5.1. Kataliz Yüğü

Farklı tip fotoreaktörlerle yapılan testlerde başlangıç katalizör kütlesinin (m) reaksiyon kinetiğıyle doğru orantılı olduğı bulundu. Fakat, m'nin belirli değeri üzerinde reaksiyon oranı ayrılır ve m'den bağımsız olur. Bu limit, geometriye ve fotoreaktörün çalışma şartlarına bağılıdır. Bu limitler tüm partiküllerin (örneğin maruz bırakılan tüm yüzey) tamamen aydınlatıldığı  $TiO_2$ 'nin maksimum miktarına uyar. Yüksek katalizör konsantrasyonlarında partikül miktarı arttığı için koruma etkisi ışığa karşı hassas yüzeyin gizlenen bölümünde oluşur [37].

#### 3.5.2. Dalga Boyu

Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak reaksiyon oranının değişimleri band boşluğu enerjisinde aynı eşikle katalizin absorpsiyon spektrumunu takip eder.  $E_G = 3.02 \text{ eV}$ 'a sahip  $\text{TiO}_2$  için  $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ , örneğin yakın-UV dalga boyu (UV-A) gereklidir. Ayrıca gerçek heterojen katalitik sistem (adsorbe edilmiş fazda ne homojen ne de fotokimya) için katalizin direkt foto aktivasyonunu koruyacak ışığı absorbe etmeyecek reaktifler kontrol edilmelidir [37].

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

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

### 3.5.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu

Genel olarak kinetikler, orantılı olarak değişen r oranı ile nitelik  $\theta$  ile sistemin heterojen katalitik karakterini doğrulayan Langmuir–Hinshelwood mekanizmasını izler. Seyreltilmiş çözeltiler için ( $C < 10^{-3} \text{ M}$ ),  $KC \ll 1$  olur ve reaksiyon zahiri birinci derecedendir, oysa  $> 5 \times 10^{-3} \text{ M}$  konsantrasyonlar için ( $KC \gg 1$ ), reaksiyon oranı maksimumdur ve sıfırıncı derecedendir [37].

### 3.5.4. Sıcaklık

Fotonik aktivasyon yüzünden fotokatalitik sistemler ısıtma gerektirmez ve oda sıcaklığında çalıştırılır. Gerçek aktivasyon enerjisi  $E_t$  sıfırdır, oysa

zahiri aktivasyon enerjisi  $E_a$  ortalama sıcaklık aralığında ( $20^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C}$ ) çoğu kez çok küçüktür (birkaç kJ/mol). Fakat çok düşük sıcaklıklarda ( $-40^\circ\text{C} \leq \theta^\circ\text{C} \leq 0^\circ\text{C}$ ) aktivite azalır ve zahiri aktivasyon enerjisi  $E_a$  artar. Oranı sınırlayıcı aşama son ürünün desorpsiyonu olur ve  $E_a$  ürünün adsorpsiyon ısısına yönelir. Bu, çift fonksiyonel Pt/TiO<sub>2</sub> fotokatalizörlerinin üzerinde uygulandığı, hidrojen (hidrojenasyon veya alkan – döteryum izotopik değişimi) içeren reaksiyonları kontrol etmektedir. Sıcaklık  $\theta^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde arttığı ve suyun kaynama noktasına yöneldiği zaman reaktif A'nın ekzotermik adsorpsiyonu önemsiz olur ve oranı sınırlayıcı safha olmaya yönelir. Aynı şekilde aktivite azalır ve zahiri aktivasyon enerjisi  $Q_A$ 'ya negatif meyilli olur [37].

Sonuç olarak optimum sıcaklık genellikle 20 ve  $80^\circ\text{C}$  arasında olur. Bu niçin ışık konsantrator (toplayıcı) kullanan solar mekanizmanın soğutucuya gereksinimi olduğunu açıklamaktadır. Sulu ortamlarda uygulanan fotokatalitik reaksiyonlar için ve özellikle çevresel amaçlar (fotokatalitik su tasfiyesi) için ısının bulunmaması caziptir. Yüksek ısı kapasitesine sahip ısıtma suyunda atık enerjisine ihtiyaç yoktur. Bu, fotokatalizin niçin insinerasyondan daha ucuz olduğunu açıklamaktadır [37].

### 3.5.5. Radyan Akı

Reaksiyon oranı  $r$  radyan akı  $\phi$ 'ye orantılıdır. Bu, reaksiyon mekanizmasında ışığa karşı uyarılmış elektrik şarjların (elektronlar ve delikler) katılımı ile katalitik prosesin aktivasyonunun ışığa karşı uyarılmış şeklini doğrulamaktadır. Fakat, belirli bir değerin üzerinde yaklaşık olarak tahmin edildi. Laboratuvar deneylerinde  $25 \text{ mW/cm}^2$ , reaksiyon oranı  $r$   $\phi^{1/2}$ 'ye orantılı olur. Optimum ışık gücü kullanımı  $r$ 'nin  $\phi$ 'ye orantılı olduğu nüfuz alanına benzerdir [37].

### 3.5.6. Kuantum Verimi

Tanıma göre, saniye başına moleküldeki (veya saniye başına moldeki) reaksiyon değerinin oranı saniye başına fotonlardaki etkili fotonik akısına (veya saniye başına Einstein'de; bir Einstein fotonların bir molüdür) eşittir.

Bu, fotokatalitik sistemin ani etkisi ile direkt olarak ilgili olan kinetik bir tanımlamadır. Onun teorik maksimum değeri 1'e eşittir. (i) Katalizin cinsine, (ii) kullanılan deneysel şartlara (konsantrasyonlar,  $T$ ,  $m$ ,...) ve (iii) özellikle düşünülen reaksiyonun şekline göre geniş aralıkta değişebilir. Bu parametre bilgisi temeldir. (i) Aynı reaksiyon için farklı katalizörlerin aktivitesini karşılaştırmak, (ii) farklı reaksiyonların izafi fizibilitesini tahmin etmek ve (iii) prosesin enerjik (faal) verimini ve aynı maliyeti hesaplamak için birine imkan verir [37].

### 3.5.7. Oksijen Basıncının Etkisi

Reaksiyon çok safhalı olduğundan  $PO_2$ 'nin etkisini çalışmak sıvı faz reaksiyonlar için zordu. Genellikle oksijenin Henry Kanunu izleyerek çözündüğü sıvı fazda titanyum dioksit üzerinde adsorbe edildiği varsayılır. Eğer oksijen düzenli olarak beslenirse, onun miktarının titanyum dioksit üzerinde sabit olduğu varsayılabilir ve zahiri oran sabitine katılabilir. Aslında zahiri oran sabiti güç akımının ( $mW/cm^2$ 'de ifade edilen) ve oksijen miktarının bir fonksiyonudur [37].

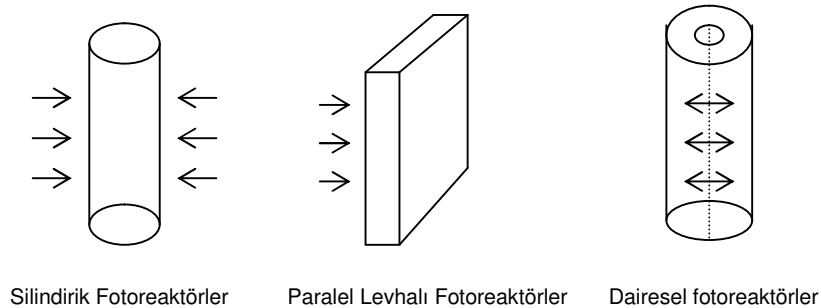
## 3.6. Farklı İOP Reaktör Tipleri

Fotokatalitik proseslerin amaçlarına ve mekanizmalarına farklı olarak uygun fotoreaktör tipinin seçilmesi gerekir.

Fotoreaktör tasarımı ilk önce ışık kaynağı, ışınlama sistemi, reaktör tipi ve en uygun katalizörün seçilmesi gerekmektedir. Bir fotoreaktörün final tasarımı yapılmadan önce özellikle reaksiyon kinetiği bilinmiyorsa laboratuvar deneyleri ve/veya pilot tesis çalışmaları gerçekleştirilmelidir. Bu sonuçlar daha sonra ölçek yükseltilmesinde kullanılabilir. Reaktör tasarımı ya sabit yatak ya da akışkan yatak olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Eğer sabit yataklı reaktör kullanılırsa, katalizör ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve büyük reaktör hacmi gereklidir. Akışkan yataklı fotoreaktörler temas veriminin artırılması için daha uygundur. Fotoreaktör tipinin seçilirken bazı etkenlere dikkat edilmesi gerekmektedir :

**a. Işık kaynağı:** Bir fotoreaktörün performansı, ışık kaynağına bağlıdır. Işık kaynağı reaktörde cam bir kılıf içersine yerleştirilir. Lamba seçimi reaksiyon enerji gereksiniminin lamba özellikleriyle karşılaştırılmasıyla yapılır. Fotokatalitik bozunma prosesinde ışık kaynağı olarak düşük, orta ve yüksek basınçlı cıva lambaları, ksenon lambaları, cıva/ksenon lambaları veya güneş ışığı kullanılmaktadır . Güneş enerjisinin kullanılması düşünülüyorsa, güneş ışığının UV bölümünün oldukça az olduğu hatırlanmalıdır. [84]

**b. Reaktör geometrisi:** Fotoreaktörler için reaktör geometrisi çok önemlidir. Bir fotoreaktörün geometrik şekli genellikle ışınlamadan maksimum fayda alınacak şekilde seçilir. En yaygın kullanılan fotoreaktör geometrileri silindirik, paralel levhalı ve daireseldir. Her üç reaktör için ışınlama reaktör yüzeyine dikey yöndedir. Eğer reaktör sürekli ise, reaktörü eksen yönünde ışınlamak da uygundur.



Şekil 3.6. Fotoreaktörlerde En Yaygın Kullanılan Fotoreaktör Geometrileri

**c. Reaktör malzemesi:** Fotoreaktörler için yapı malzemesinin seçimi, kullanılacak malzemenin ışık geçirgenliği sağlayacak özellikte olmasının gerekli oluşu nedeniyle sınırlıdır. Tasarımcı farklı tipte camlar arasında seçim yapmak durumundadır. Ticari olarak bulunabilen malzemeler; optik cam, pyreks cam, vycor cam ve kuvarstır. Kuvars en iyi ışık geçirgenliği sağlar, fakat maliyeti diğerlerinden çok daha yüksektir. Bununla birlikte, düşük dalga boylarında (<300 nm) kuvars en uygun materyaldir. Işık geçirgenliğindeki azalma, reaktör duvarının kalınlığı ile de artmaktadır. Bu yüzden reaktör boyutu, işletme sıcaklığı ve basınç aralıkları da sınırlıdır.

**d. Karıştırma ve akım karakteristikleri:** Homojen fotoreaksiyonlar

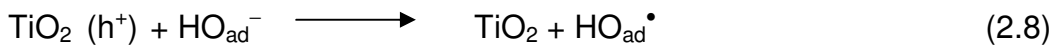
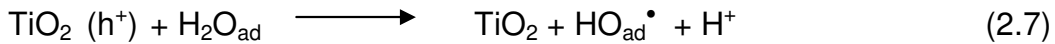
için reaktantların fotonlarla temasının sağlanması gereklidir. Bu tür temaslar reaktör içindeki karıştırma ve akım karakteristiklerine bağlıdır. Katalizörlerin mevcut olduğu fotoreaktörler için reaktantlar, fotonlar ve katalizörler arasındaki temas çeşitli yollarla sağlanabilir. Reaktörün karıştırılması, karıştırıcılar vasıtasıyla sağlanabilmektedir, özellikle sıvı-katı fotoreaktörler için bu en kolay yöntemdir. Reaktör, katalizörün sürekli hareketini sağlamak için döndürülerek de karıştırılabilmektedir. [84]

### 3.7 Fotokatalitik Oksidasyon

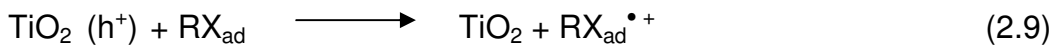
Fotokatalitik oksidasyon proseslerinde bir ışık kaynağı altında ve  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  gibi yarı iletken metal oksitlerin katalizörlüğünde oksijen oksidasyonu gerçekleşir. Fotokatalitik oksidasyonun birinci basamağı olay, elektron – delik çiftlerinin oluşumu ile radyasyonun absorpsiyonudur [38].



Delikler, adsorblanan  $\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{HO}^-$ 'yu reaktif  $\text{OH}^\bullet$  radikallerini oksitleme yeteneğine sahip olduğu için oluşan elektronların önemli redüksiyon kuvveti onları bazı metallere ve süper oksit radikal iyon  $\text{O}_2^{\bullet-}$ 'nin oluşumu ile çözünmüş oksijene indirgemeye olanak tanır [38].



Partikül yüzeyi üzerinde adsorblanan  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{HO}^-$ 'nin yüksek konsantrasyonlarından dolayı oksidasyon parçalanma proseslerinde bu reaksiyonlar önemlidir. Adsorblanan bazı ürünler, elektron transferi ile direkt olarak oksitlenebilir [38].



Ancak bu işlemler esnasında elektron delik çiftlerinin önemli bir bölümü indirgen kuantum verimi yüzünden tekrar birleşmektedir. Fotokataliz çalışmalarının çoğunda solar spektrumun dalga boylarının denenmesi önerilir. Fakat  $\text{TiO}_2$ 'nin absorpsiyon spektrumu arasında üst üste bindirme ve zeminde güneşten daha zayıf olduğundan bu öneri kısmen doğrudur [38].

Daha geniş absorpsiyon spektrumu ile değiştirilmiş ve daha yüksek kuantum verimi ile karakterize edilen  $\text{TiO}_2$  elde etmek için araştırmalar sürmektedir [38].

### **3.8. Fotokatalitik Oksidasyon Yönteminin Tekstil Sektöründe Uygulanması**

Fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle tekstil boyar maddelerinin giderimine yönelik literatürde çok sayıda çalışma yayınlanmıştır.

Örneğin iki model boya Metilen Blue ve Eosin Y'nin fotodegradasyonu için etkili bir katalizör olarak yarı iletken  $\text{ZnO}$ 'nun performansının incelendiği bir çalışmada fotodegradasyon boyutu hakkında kataliz yükü, başlangıç boya konsantrasyonu, hava akış hızı, UV–radyasyon yoğunluğu ve pH gibi proses parametrelerinin etkileri araştırıldı. Renk gideriminin yanı sıra önemli ölçüde  $\text{KOİ}$  giderimi sağlandı. Degradasyon modellemesi için Langmuir–Hinshelwood kuramına dayalı oran denklemi önerildi [75].

Bu çalışma sonucunda;  $\text{ZnO}$  ile Metilen Blue ve Eosin Y'nin fotokatalitik degradasyonu bu boyaların atık sudan gideriminde etkili oldu. Ayrıca renklerin giderimi reaksiyona eş zamanlı olarak çözülmüş organiklerin de kısmen oksitlenmesi nedeniyle  $\text{KOİ}$  değerinde de düşüş gözlemlendi. Oksidasyon prosesinde hava, su, fotokatalitik reaktör ve UV aydınlatması kullanıldı. Fotokatalitik degradasyon veriminin düşük başlangıç konsantrasyonuna, yüksek hava akış hızına, pH'a ve UV absorblanmasını artıran fazla katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı ispatlandı. Bu boyalardan Metilen Blue'nun katalitik parçalanması daha hızlı oldu. Langmuir–Hinshelwood modelini kullanarak fotokatalitik degradasyon için

sahte-birinci derece kinetikleri izleyen oran denklemi ve oran – sabitleri saptandı. Kinetik model hidroksil radikal saldırısına dayandırıldı. Birkez geri kazanılmış katalizörün verimi yeni katalizörden %58,9'a kadar azaltıldı [75].

Bir başka çalışmada Poulios ve Tsachpinis, farklı yarı iletken oksitler olan P-25 Degussa  $TiO_2$ , UV-100  $TiO_2$ , ZnO ve  $TiO_2/WO_3$  kullanarak Reactive Black 5'in fotokatalitik degradasyon verimini incelediler. 4 paralel siyah ışık mavi fluorasan tüpleri UV-ışık kaynağı olarak kullandılar.  $TiO_2/WO_3$  ile en yavaş ve ZnO ile en hızlı renk giderimini elde ettiler. Fotokatalitik pH 6 civarında maksimuma ulaştı. Degradasyon oranı Langmuir–Hinshelwood modeline dayalı sahte birinci derece kinetikleri izledi [64].

Tekstil boyar maddeleriyle yapılan bir diğer çalışmada ise oksijenlendirilmiş – UV – ZnO sisteminde Remazol Brilliant Blue R, Remazol Black B, Reactive Blue 221 ve Reactive Blue 222'nin toplam renk giderimi yaklaşık 60 dk'lık reaksiyon zamanında gözlemlendi. 120 dk'ya kadar fotokimyasal arıtım sürerken tüm boyalar için %80'den daha yüksek mineralizasyon gözlemlendi. Aynı reaksiyon süresince kalıntı keskin toksisite sadece Remazol Black B için önemli bir şekilde azaltıldı. Test edilen reaktif boyalar için ZnO yarı iletkenin kristal  $TiO_2$  ile gözlenenden daha iyi bir verim sergilendiğini gösteren faktöryel dizayn ile sistematik bir optimizasyon çalışması yapıldı. Birleştirilmiş  $TiO_2$  – ZnO sisteminde sinerjik etki gözlemlendi [34].

Son zamanlarda  $TiO_2$ 'in kullanıldığı boyar madde fotokatalitik degradasyon çalışmaları yayınlandı [65, 66, 67, 68, 69, 70]. Bütün durumlarda boyanın toplam degradasyonu için 60 dk'dan daha uzun reaksiyon süresinin gerekli olduğu gözlemlendi [34].

Çoğu fotokatalitik çalışma fotokatalizör olarak kristal  $TiO_2$  kullanırken diğer metal oksitlerin fotokatalitik degradasyon performansı potansiyelini değerlendirmek için pek çok çalışma yapıldı. Bazı durumlarda ZnO  $TiO_2$ 'den

daha etkili olması nedeniyle çinko oksit, sulu sistemlerde organik çözeltilerin degradasyonu için vaatkar bir katalizör tipi olarak görünmektedir. [35, 71].

Bu umutlandırıcı verilere dayanarak ticari olarak üretilen toz ZnO'nin fotokatalitik degradasyon performansı incelenerek Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldı. Hem ZnO hem de TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin performansını değerlendirmek için boyası ile laboratuvar deneyleri yapıldı. Fotokatalitik deneyler için enerji kaynağı olarak solar ışık kullanıldı. Yüzey alanı, partikül boyutu ve kristallik için bu katalizörler incelendi. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, katalizör konsantrasyonu, aydınlatma zamanı, pH, ZnO ve TiO<sub>2</sub> üzerine Asit Brown'un adsorpsiyonu, ışık yoğunluğu ve farklı ticari katalizörlerle fotokatalitik aktivitesi incelendi. HPLC kullanılarak ve renk giderim verimi için ise UV/VIS spektrofotometrede absorbans ölçerek Asit Brown 14'ün substrat konsantrasyonundaki değişimi kontrol edilerek boyanın fotokatalitik degradasyonunun ilerlemesi gözlemlendi. Herbir deney için fotodegradasyon oranı saptandı ve solar spektrumun büyük fraksiyonunu ve TiO<sub>2</sub>'den daha fazla ışık kuantumun absorpsiyonunu absorpladığı ileri sürülen ZnO için en yüksek değer gözlemlendi. Toplam organik karbon (TOC) analizi, COD ölçümü ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> gibi organik iyonların oluşumunun tahmini ile tam mineralizasyonun gerçekleştiği doğrulandı [31].

Bu çalışma sonucunda; kompleks diazo boya Asit Brown 14'ün uyarılmış solar ışık degradasyonu hem ZnO hem de TiO<sub>2</sub> katalizörleri ile tamamen parçalandı. Tam mineralizasyon karbondioksit, su, nitrat, amonyak, sülfat ve klor oluşumu ile elde edildi. Sırasıyla, ZnO ve TiO<sub>2</sub> ile 120 ve 300 dk içinde Asit Brown 14 tamamen renksiz ara ürünlere dönüştürüldü. Fakat tam degradasyon ZnO ile 360 dk içinde ve TiO<sub>2</sub> kullanarak 420 dk'da gözlemlendi. İki farklı yarı iletken katalizörün karşılaştırıldığı bu çalışma sonucunda enerji kaynağı olarak güneş ışığı kullanarak Asit Brown 14'ün degradasyonunda en aktif fotokatalizör için esas nedenin solar spektrumun büyük fraksiyonunu absorbe etmesi olduğu kanıtlandı. ZnO ve TiO<sub>2</sub>'nin deneysel sonuçları Asit Brown 14'ün degradasyonunu fotokatalitik oksidasyon oranlarının pH'a bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca Asit Brown 14'ün degradasyon oranı

doğrusal olarak farklı ışık yoğunluğu ile birlikte farklı zaman aralıklarında solar ışığın aydınlatmasına bağlıdır [31].

Yapılan başka bir çalışmada ise; reaktif azo boya ve tipik boya banyosu kullanarak UV ışığının varlığında ve yokluğunda Fenton ve Fenton gibi indikatörlerle ( $\text{FeII}/\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{FeIII}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), tekstil endüstrisi boya banyosu atıklarının ileri arıtımla arıtılabilirliği araştırıldı. Deneysel koşullar altında  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeII}$  molar oranı 20:1'ken ve sistemin pH'ı 3'e ayarlandığında, 20 dakikalık UV ışıması ile tam renk giderimi ve %79'luk organik karbon ayrışması sağlanabilir. Arıtılmış çözeltilerdeki artmış bulunan çözünmüş katı, boya/yıkama prosesindeki atıkların tekrar kullanılması için uygun membran sisteminin gerekliliğini oluşturur [2].

Başka bir çalışmada; sulu ZnO süspansiyonlarında azo reaktif boyanın fotokatalitik renk gideriminin kinetikleri incelenmiştir. Bu çalışmada; ZnO süspansiyonunda ticari azo reaktif tekstil boyası remazol Red RR'nin fotokatalitik renk giderimi suni ışık (UV-C) kullanımı ile kesikli kuartz reaktörde incelendi. Reaksiyon kinetikleri psödo (sahte) – birinci – derece oran kanunu ile modellendi. Sahte – birinci – derece oran sabiti ile ilgili regresyon analizi  $k\alpha[\text{ZnO}]^{0.6}$  olarak ampirik şekilde kataliz yükü ile ilgiliydi. Renk giderim oranı pH 10'da maksimum değere erişerek artan pH ile artmaktadır. Oran sabiti ters şekilde ampirik olarak  $k\alpha[\text{C}_0]^{-1.5}$  bağıntısına göre başlangıç boya konsantrasyonuna bağlıdır. Sonuçta, oran sabiti  $k\alpha[\text{I}]^{0.5}$  olarak ışık yoğunluğunun kare köküne orantılı bulunur. Bu nedenle bu ampirik modeller  $k\alpha[\text{ZnO}]^{0.6} [\text{C}_0]^{-1.5} [\text{I}]^{0.5}$  olarak birleştirilmektedir [62].

Sulu ZnO süspansiyonları içinde Remazol Red RR'nin fotokatalitik renk giderimi çalışmasında ise; çeşitli yarı iletken toz süspansiyonlar varlığında yapay ışık kaynağı (UV-C) kullanımı ile kesikli kuartz reaktörde ticari bir azo reaktif tekstil boyası Remazol Red RR'nin sulu çözeltisinin fotokatalitik renk giderimi araştırıldı. ZnO ve  $\text{TiO}_2$ 'nin çok aktif fotokatalizörler olduğu bulundu; fakat ZnO az bir şekilde daha yüksek verim gösterdi. Prosesin renk giderim performansı üzerine çeşitli proses değişkenlerinin etkileri araştırıldı. Sonuçlar

göstermektedir ki, renk giderim verimi ZnO için pH 10'da maksimum değere erişerek pH'daki artışla artmaktadır. ZnO için sıfır-nokta şarjı güçlü oksidant  $\text{OH}^\bullet$  radikallerini tercih ederek adsorplanmış  $\text{OH}^-$  iyonları ile negatif olarak yüklenen ZnO yüzeyinin yukarısında 9,0'dır. Ters şekilde verim boya konsantrasyonu ile ilgilidir; artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyinin aktif yerleri üzerinde boya adsorpsiyonunu arttırır ve sonuç olarak azalan  $\text{OH}^\bullet$  teşekkülü oranı ile bu sonuçlar aynı yer üzerinde  $\text{OH}^-$  adsorpsiyonunu engeller [45].

## **4. MATERİYAL ve METOD**

### **4.1. Deneysel Çalışma**

Bu tez çalışmasında tekstil endüstrisinde yaygın kullanılmakta olan bir ticari boyar madde olan reaktif mono azo Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) (RR180) sulu çözeltisinin düşen film reaktörde fotokatalitik oksidasyon prosesi ile renk giderim verimi ve UVA-UV-C olmak üzere iki farklı aydınlatma tipi, beş farklı yarı iletken katalizör tipi, başlangıç boya konsantrasyonu ve katalizör yükü gibi farklı oksidasyon parametrelerinin verim üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Öncelikle fotokatalitik oksidasyon prosesinde RR 180 boya çözeltisinin optimum katalizör tipini ve katalizör üzerindeki dalga boyunun etkisini belirlemek amacıyla iki farklı dalga boyunda ışınım yapan lambalar (UV-A ve UV-C) ve değişik yarı iletken fotokatalizörler kullanılarak en etkin katalizör ve aydınlatma tipi saptanmıştır. Daha sonra diğer optimum şartların saptanması için farklı katalizör yükü ve başlangıç boya konsantrasyonu ile deneyler tekrarlanmıştır. Optimum şartların belirlenmesinin ardından fotokatalitik degradasyon performansının değerlendirilmesi ve kinetik modellemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca TOC analizi ile boyar maddenin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

### **4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller**

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde düşen film fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizörler, Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisi, gerekli olan kimyasal ve cam malzemeler, UV-A ve UV-C lambalar, sirkülasyon için pompa ve analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

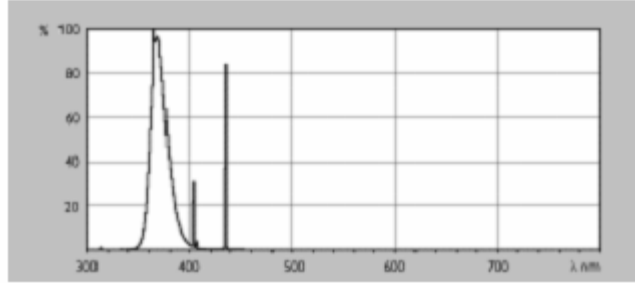
#### 4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği

Deneyisel aşamalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinin gerçekleştirilmesi için düşen film reaktör sistemi kullanılmıştır. Reaktör sistemi şekil 4.2’de gösterilmektedir. Reaktör sisteminde boyu 80 cm , iç çapı 9.4 cm olan ve iç yüzeyi yansıtıcı alüminyum ile kaplanmış pleksi silindirik tüp bulunmaktadır. Bu tüpün içine UVA denemelerinde aydınlatma boyu 56 cm olan Philips Actinic 40 W’lık UVA lamba ve UVC denemelerinde ise aydınlatma boyu 72 cm olan 40 W’lık Ultramax STL 793H5 UVC lamba yerleştirilmiştir. Boya çözeltisi, tüpten gelen akışı toplayan 5 L’lik hazne içine konarak pleksi tüp içinden pompa aracılığıyla sirküle edilmiştir. İnce film akışı için tüpün üst kısmında 14.3 cm çapında silindirik hazne oluşturulmuş ve toplanan çözeltinin hemen ince film halinde akışı için 1 cm çapında tüpün kenarlarına delikler açılmıştır. Fotokatalitik deneyler esnasında lambalardan kaynaklanacak sıcaklık artışını önlemek amacıyla buz banyosu hazırlanmıştır ve hem tüpün içine hem de çözelti haznesi içine soğuk hava beslenmiştir. Bu buz banyosu içinden geçen hava soğutulmuş ve böylece çözelti sıcaklığının  $25^{\circ} \pm 1$  C’yi geçmemesi sağlanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde aydınlatma kaynağı olarak farklı dalga boylarına sahip iki yapay tip UV lamba seti kullanılmıştır. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu’nun (The International Commission on Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

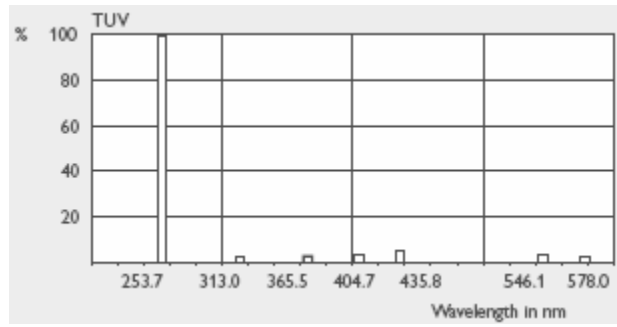
- UV–A 315 – 400 nm
- UV–B 280 – 315 nm
- UV–C 100 – 280 nm

UV lambaların üreticilerinden alınan bilgilere göre spektral dağılımları her bir lamba için (UV-A, UV-C) Şekil 4.1 de verilmiştir.



Actinic BL TL/10

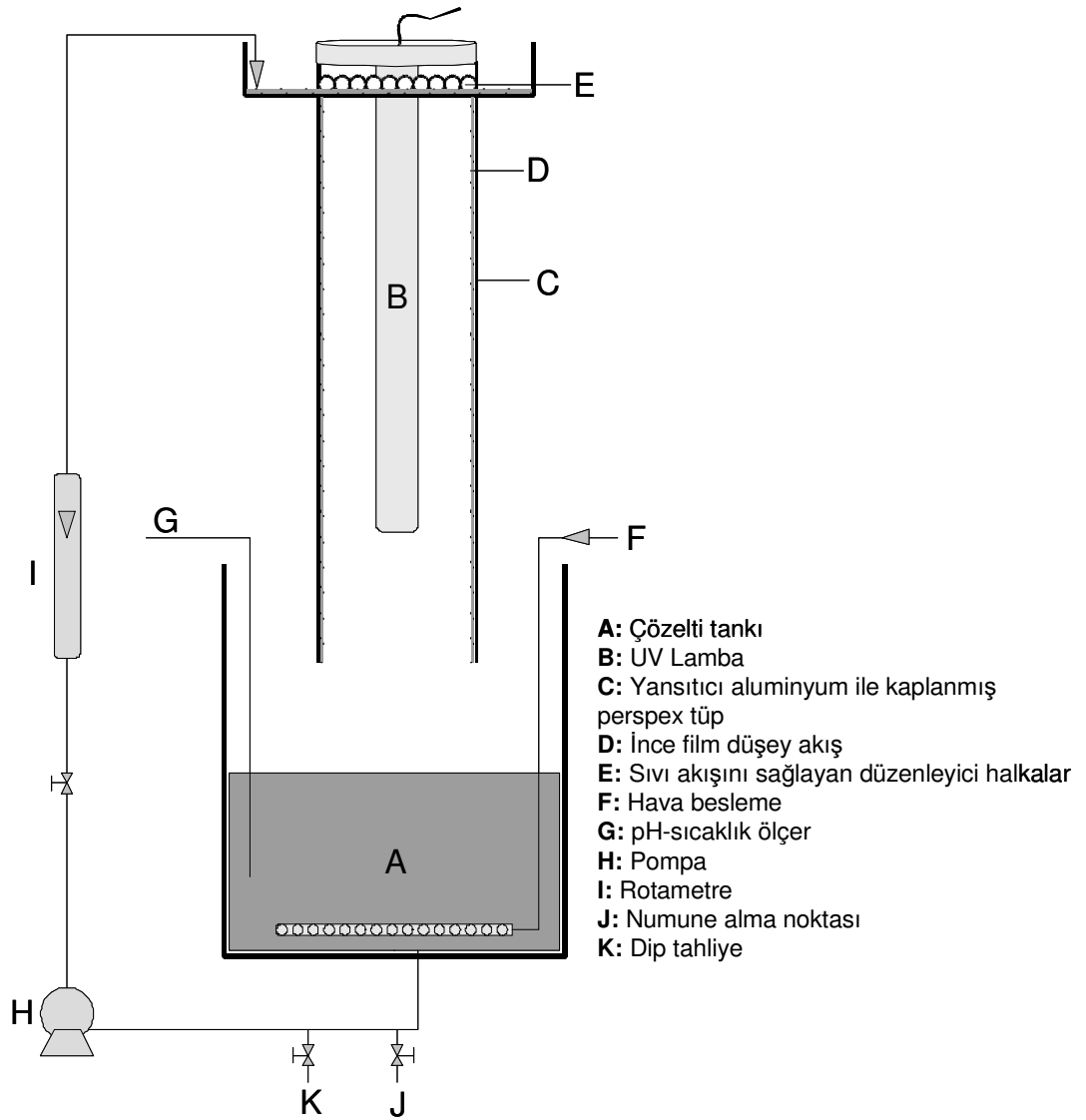
(a) UVA



(b) UVC

Şekil 4.1. (a) UV-A, (b) UV-C Dalga Boyu Dağılım Spektrumları

Reaktöre giren ışık şiddeti , reaktör içindeki yansıtıcı alüminyum ve lambalar arasındaki mesafe gözetilerek oluşturulan silindirik alüminyum yansıtıcı kullanılarak LT Lutron UVA-254 ve LT Lutron UVA-365 olmak üzere iki farklı tip UV light meter ile lambaların tam orta noktasından ölçülmüştür. Işık şiddeti değerleri UV-A lamba için  $3.50 \text{ mWatt/cm}^2$ , UV-C lamba için  $5.50 \text{ mWatt/cm}^2$  bulunmuştur.



Şekil 4.2. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi

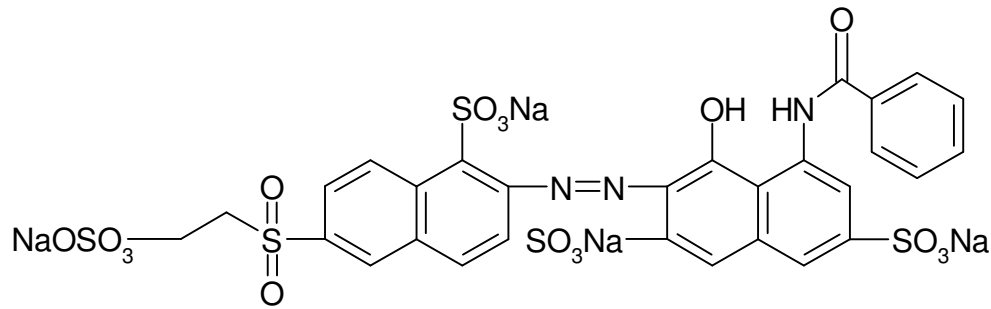
#### 4.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler

Deneysel aşamalarda fotokatalizör olarak üç ayrı tip titanyum dioksit kullanılmıştır. Ortalama tanecik boyutu 21 nm ve yüzey alanı BET  $50 \pm 15$  m<sup>2</sup>/g özelliklere sahip Degussa TiO<sub>2</sub> P-25 [93], ortalama tane boyutu 20 nm ve yüzey alanı BET 90 m<sup>2</sup>/g özellikte Tronox TiO<sub>2</sub> AK1 [94], ortalama tane boyutu <10 nm ve yüzey alanı BET >250 m<sup>2</sup>/g özellikte Sachtleben Hombikat TiO<sub>2</sub> UV 100 [97], ortalama tane boyutu <3.5 µm ve yüzey alanı BET 5.5

m<sup>2</sup>/g özelliğinde Fluka ZnO [95] ve tane boyutu <1µm ve yüzey alanı BET 9 m<sup>2</sup>/g olan Sigma ZnO [96] firmalarından alındığı gibi kullanılmıştır.

#### 4.2.3 Remazol Brilliant Red F3B

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan Remazol Brilliant Red F3B (C.I. Reactive Red 180) (RR180) boyar maddesinin kimyasal yapısı, özellikleri ve ağırlıkları aşağıda verilen Şekil 4.3'te sunulmaktadır. Remazol Brilliant Red F3B reaktif azo boyar maddesi olup mono azo tipindedir. Dystar tarafından üretilen boyar madde Türkiye distribütöründen temin edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır.



Molekül Formülü: C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>Na<sub>4</sub>O<sub>17</sub>S<sub>5</sub>

Molekül Ağırlığı: 933.7 g/mol

Şekil 4.3. Remazol Brilliant Red F3B'nin Formülü ve Yapısal Özellikleri

#### 4.2.4. Kullanılan Diğer Ekipmanlar

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

- Fotometre (Hach Lange DR 2800)
- Hassas Terazî (Ohaus)
- pH Metre (WTW-Multiline P4)
- Santrifüj (Hettich EBA-20)
- TOC Ölçüm Cihazı (HachLange-IL 550)
- UV-Visible Spektrofotometre (Hach Lange DR 5000)

### 4.3. Deneysel Metot

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamalarda fotokatalitik oksidasyon prosesinde renk giderimi yapılacak olan Remazol Brilliant Red F3B boyası için 500 mg/L konsantrasyonunda 5 L'lik stok boya çözeltisi hazırlanmış ve karanlıkta, oda sıcaklığında saklanmıştır. Çalışmanın çeşitli aşamalarında farklı konsantrasyonlarda kullanılacak boya çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Katalizör tipi ve katalizör konsantrasyonları denemelerinde başlangıç boya çözeltisi konsantrasyonu 50 mg/L olarak sabit tutulmuştur.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde şekil 4.2'de gösterilen sistem kullanılarak 2 L boya çözeltisi ve optimum olarak belirlenen miktarda yarı iletken fotokatalizör katıldıktan sonra pompa vasıtasıyla sürekli olarak sirkülasyonla katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon aydınlatma yapılmaksızın 5 dk karıştırılmış ve hemen 5 mL'lik ilk numune alınmasıyla lambalar açılarak reaksiyon başlatılmıştır. 90 dk'lık deney süresince her 15 dk'da alınan 5 mL'lik numunelerdeki süspansiyonlardan katalizörü ayırmak için numuneler 5000 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan üst duru sıvı fazdan 0.45 µm'lik membran filtreler kullanılarak alınan numunelerde boya konsantrasyonunu belirlemek üzere fotometrede absorbands analizi yapılmıştır.

Ayrıca fotokatalitik oksidasyon sisteminin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anında ölçülmüştür.

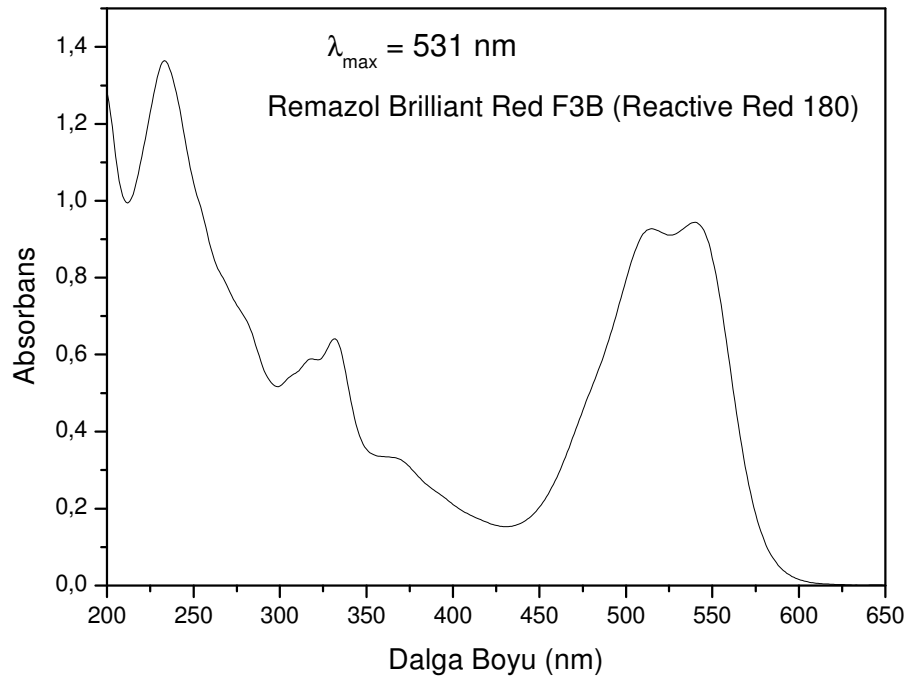
#### 4.4. Analiz Metodu

Deneylerden alınan numunelerdeki boyar madde konsantrasyonlarının saptanması amacıyla UV–VIS spektrofotometrede 50 mg/L konsantrasyonundaki boyar madde sulu çözeltilerinin 200–650 nm arasında maksimum absorbans yaptığı dalga boyları belirlenmiştir. Remazol Brilliant Red F3B boyası için maksimum absorbans dalga boyu görünür bölge için  $\lambda_{\max}=531$  nm olarak tespit edilmiştir. Boyanın dalga boyu ve absorbans eğrileri şekil 4.5 ve 4.6’da verilmektedir.

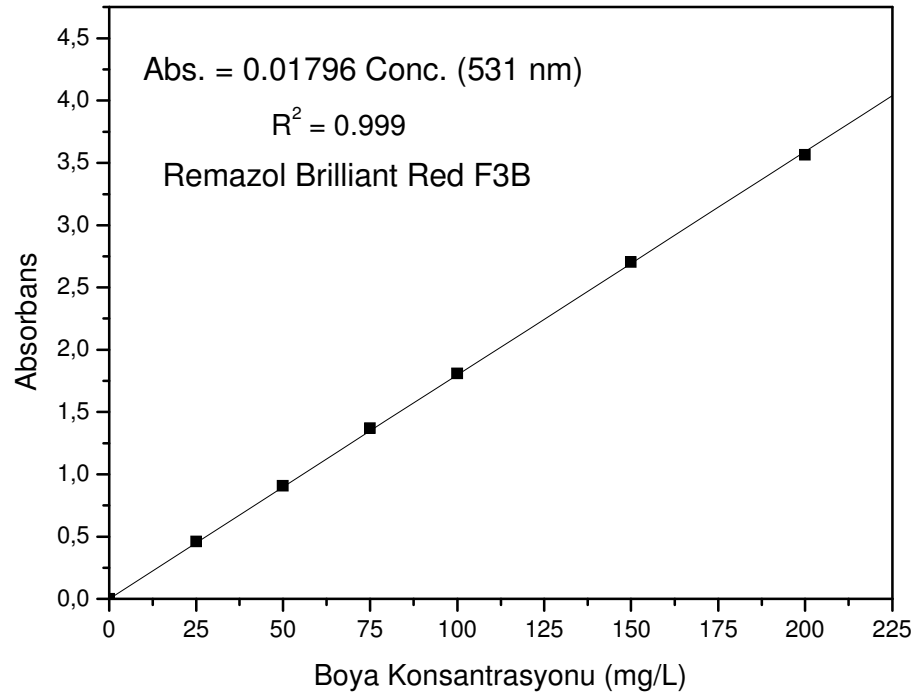
Bu şekillerde gösterilen eğrilerde saptanan maksimum dalga boyunda konsantrasyon – absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş olup, bu grafikler boya çözeltisi için şekil 4.7’de gösterilmiştir. Bu grafikler yardımıyla boyanın absorbans değerleri fotometre ile ölçülmüş ve konsantrasyon hesaplamaları yapılmıştır. Daha sonra belirlenen konsantrasyon değerlerinden boyar maddelerin renk giderim verimleri (RGV) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$RGV = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (4.1)$$

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



Şekil 4.4. Remazol Brilliant Red F3B İçin Dalga Boyu – Absorbans Eğrisi



Şekil 4.5. Remazol Brilliant Red F3B İçin Absorbans – Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği

Ayrıca boyar maddelerde renklendirici işlevi gören ve kirlilik oluşturan organik maddelerin giderimi TOK (Toplam Organik Karbon) analizi ile tayin edilmiştir. TOK analizi standart metodlara [88] uygun olarak Combustion Infrared metoduna göre yapılmıştır.

## 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

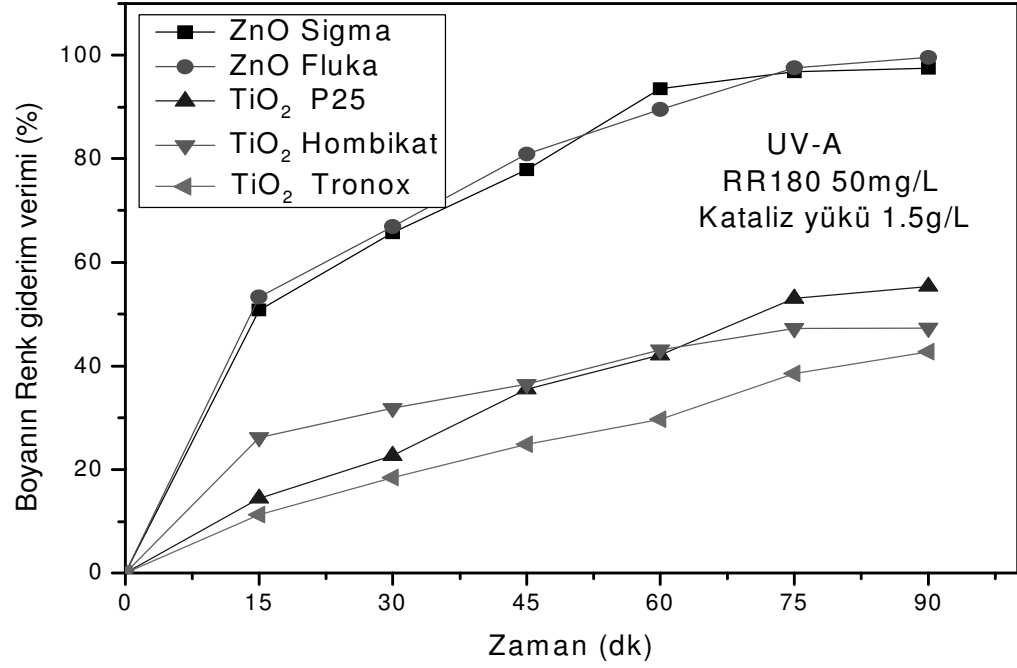
Bu çalışmada, Remazol Brilliant Red F3B (Reaktif Red 180) boya çözeltisinin fotokatalitik degradasyonla renk gideriminin araştırıldığı fotokatalitik oksidasyon prosesinde farklı UV lambalarla (UV–A ve UV–C) katalizör tipi, katalizör konsantrasyonu ve başlangıç boya konsantrasyonu olmak üzere oksidasyon performansına etki eden parametreler araştırılmıştır. Bu parametreler incelenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda prosesin kinetik modeli çıkartılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu parametresine Langmuir – Hinshelwood izoterm kinetik modeli uygulanarak başlangıç boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon katsayısı ve kinetik hız sabiti arasındaki ilişki belirlenmiştir. Ayrıca TOK analizi ile optimum olarak belirlenen kataliz tipi ve yükünde Remazol Brilliant Red F3B boyar maddesinin mineralizasyon performansı araştırılmıştır.

### 5.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler

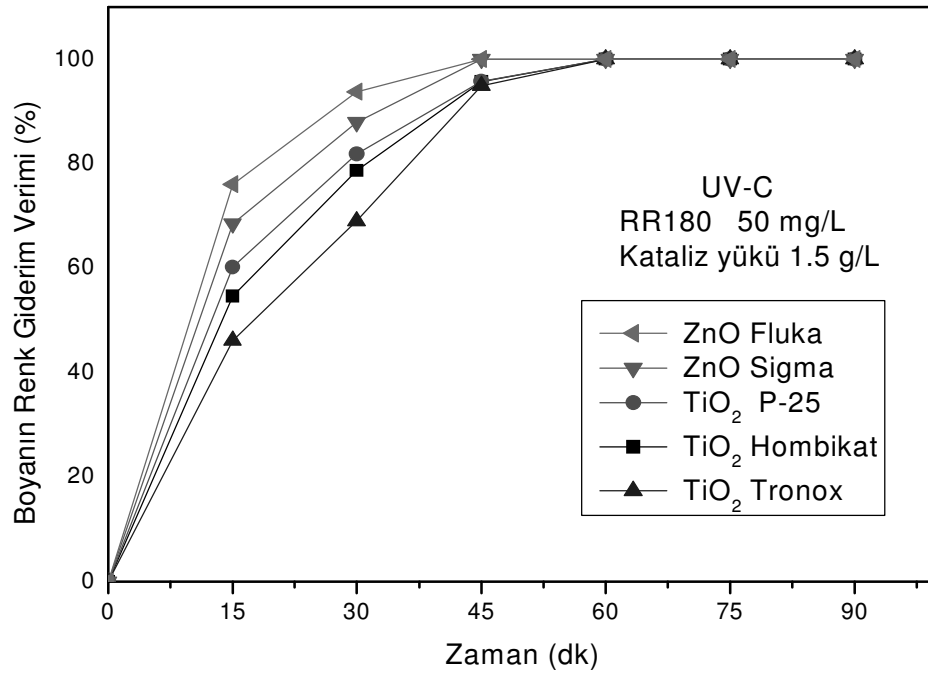
#### 5.1.1. Katalizör ve Lamba Tipi Seçimi

Bu çalışmada fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılmak üzere  $TiO_2$  ve  $ZnO$  olmak üzere iki ayrı tip yarı iletken fotokatalizörün farklı ticari üretim çeşitleri seçilmiştir.  $TiO_2$  katalizörünün üç ayrı ticari tipi seçilmiş olup bunlardan yaygın olarak kullanılan Degussa P–25, Hombikat UV 100 ve Tronox katalizörleri ile  $ZnO$  katalizörünün Fluka ve Sigma tipleri ile deneyler tekrarlanarak en yüksek renk giderim performansına ulaşılan katalizör tipi belirlenmiştir. Bu beş ayrı yarı iletken katalizörün, 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 1.5 g/L katalizör yükü ile UV–A ve UV–C olmak üzere iki ayrı lamba tipinde gösterdikleri fotokatalitik renk giderim verimleri ve bu iki yapay ışığın katalizörler üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Şekil 5.1’de (a), (b) şeklinde verilen iki grafikte katalizör tipi tayininde kullanılan katalizörlerin hem UV–A hem de UV–C lamba tipine göre zamana karşı fotokatalitik renk giderim verimi üzerine etkileri ve aynı zamanda uygun dalga boyunun

belirlenmesinde UV-A ve UV-C yapay lambalarının katalizör üzerinde gösterdiği etkinlik ve renk giderim verimine etkileri gösterilmektedir.



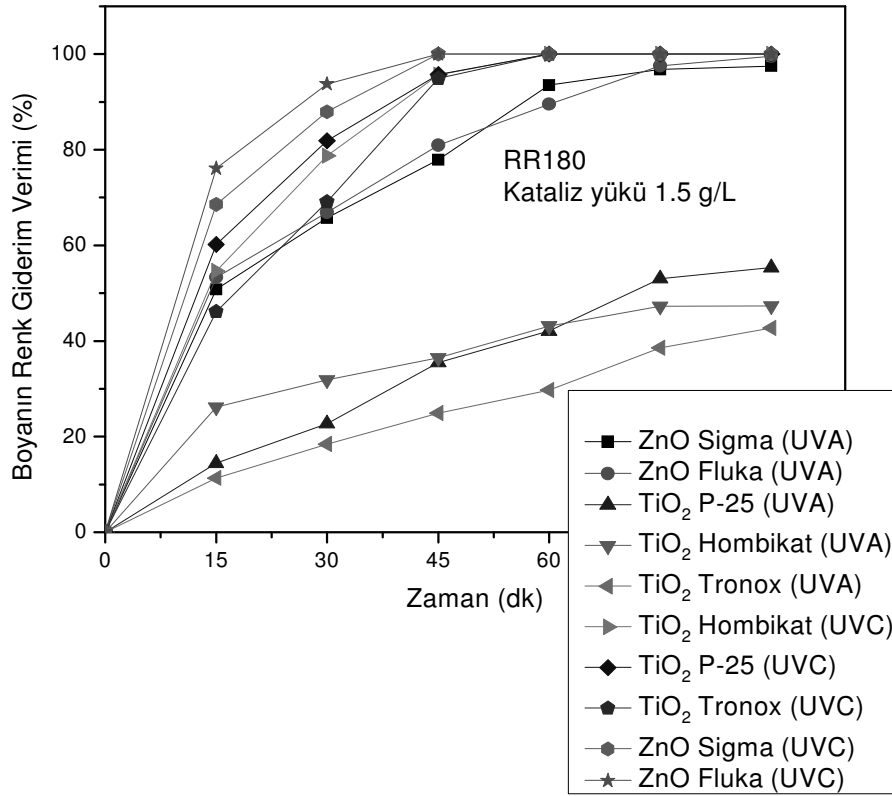
(a)



(b)

Bu şekilden görüldüğü üzere TiO<sub>2</sub> Tronox katalizörünün her iki lamba tipinde renk giderim veriminin diğerlerine kıyasla düşük olduğu görülmektedir. Şekil 5.1 (a) ve (b)'den TiO<sub>2</sub> P-25'in UV-A'da düşük verimine karşılık UV-C'de daha yüksek verime ulaştığı; buna karşın ZnO fotokatalizörünün her iki ticari tipinin de hem UV-A hem UV-C'de tüm TiO<sub>2</sub>'lerden daha yüksek verime ulaştığı gözlenmiştir. ZnO katalizörünün iki tipi karşılaştırıldığında ise ZnO Fluka'nın ZnO Sigma'ya karşı hem giderim hızı hem de giderim verimi bakımından üstünlük sağladığı görülmüştür. Fluka ve Sigma markaları maliyet açısından karşılaştırıldığında ZnO Fluka'nın birim fiyatının daha düşük olduğu görülmektedir [95]. Bu sonuçlar itibariyle Fluka ZnO hem UV-A hem de UV-C aydınlatması altında gerçekleştirilen fotokatalitik oksidasyon deneyleri için en iyi fotokatalizör olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle ZnO'nun boya gideriminde etkili ve titanyum dioksite göre daha ekonomik olması, her iki aydınlatma kaynağının dalga boyunda daha iyi verim vermesi ve de literatürde TiO<sub>2</sub>'e göre ZnO hakkında sayıca daha az çalışma olması

nedeniyle diğer tüm deneylerde optimum katalizör olarak ZnO Fluka kullanılmıştır.

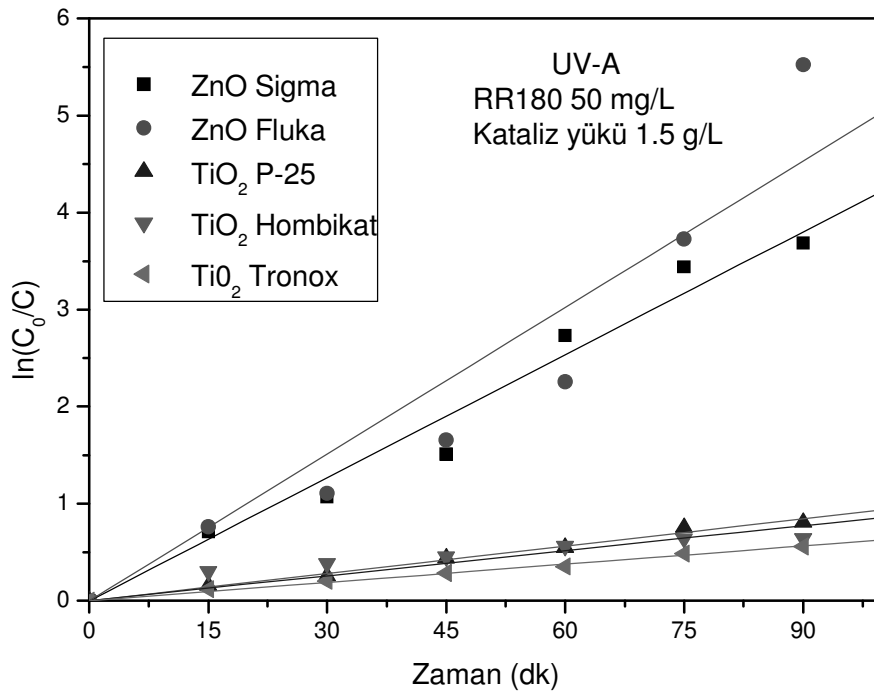


(c)

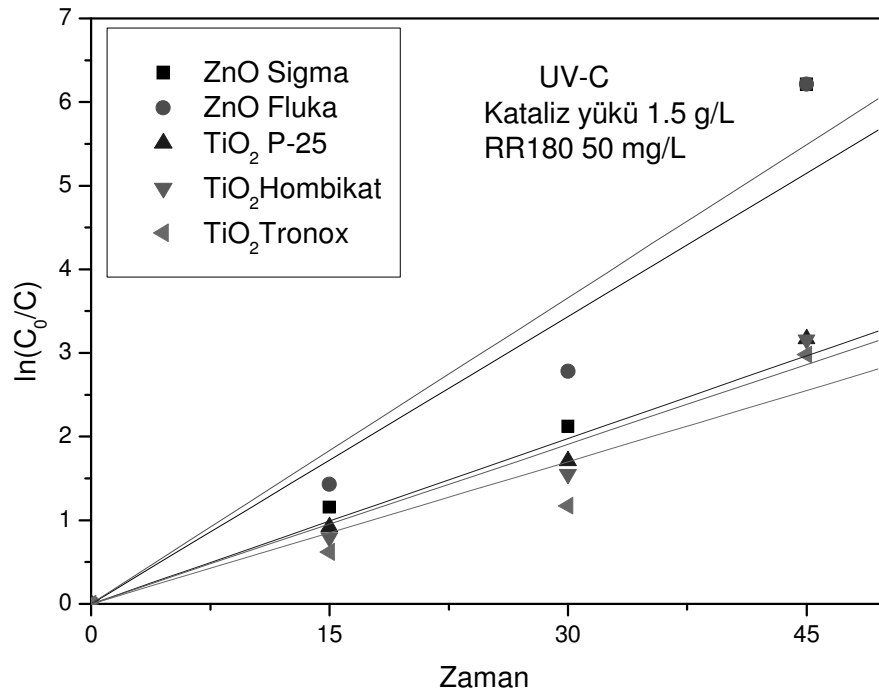
Şekil 5.1. Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) UV-A'da Katalizör Tipi Tayini; (b) UV-C'de Katalizör Tipi Tayini; (c) UV-A ve UV-C'de Katalizör Tipi Tayininin Birleşik Gösterimi

Boyanın Hombikat TiO<sub>2</sub>, P-25 TiO<sub>2</sub>, Tronox TiO<sub>2</sub> ve Fluka ZnO ve Sigma ZnO yarı iletken fotokatalizörleri ve UV-A/UV-C olmak üzere iki dalga boyundaki fotokatalitik oksidasyonun renk giderim verimleri şekil 5.1'de sunulmaktadır. Bu şekilden görüldüğü üzere iki ayrı aydınlatma tipinde de ZnO katalizörler TiO<sub>2</sub> katalizörlere göre boya giderim verimi bakımından belirgin üstünlük göstermektedir. ZnO katalizörler ilk 30 dakikada %50'nin üzerinde giderim verimine ulaşabilmektedir. Lamba tipi karşılaştırıldığında ise grafiklerden görüldüğü üzere UV-C lamba tipinde hem ZnO katalizörü, hem

de  $\text{TiO}_2$  katalizörü için RR180 boya giderim veriminin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Fakat UV-A dalga boylarında ki verimler de ZnO için UV-C deki verimlere yaklaşık çıkmıştır. 45. dakikadan sonra benzer verimler elde edilmiştir. Dolayısıyla büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için doğal (güneş) ışık ortamına yakın UV-A lambalardan spektrum dağılımı daha uygun olan UV-A tipi lambaların kullanılması önerilmektedir.



(a)



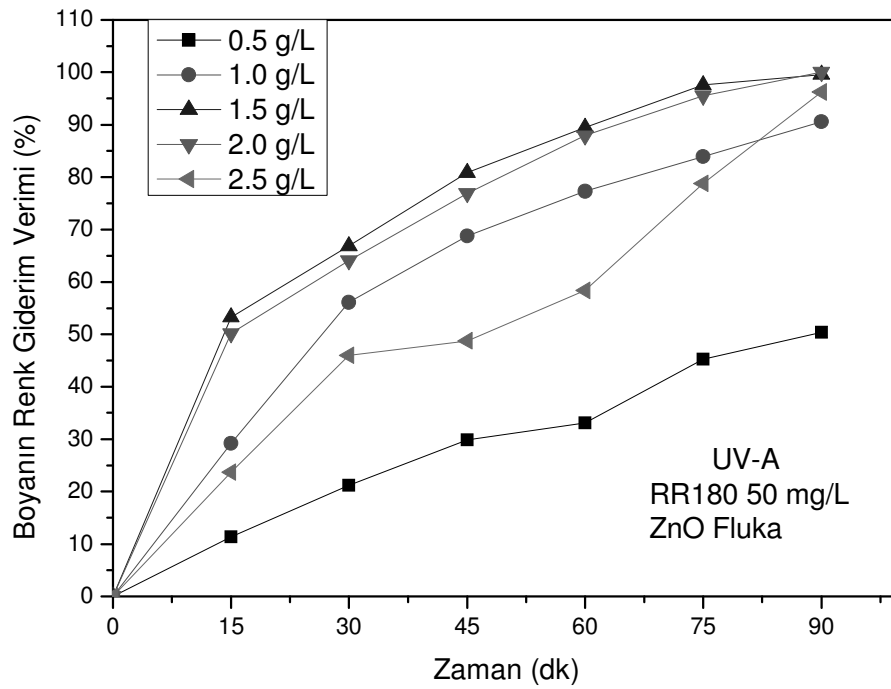
(b)

Şekil 5.2. Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinin Yalancı 1. Derece Hız Doğruları: (a) UVA'da katalizör tipinin hıza etkisi , (b) UVC'de katalizör tipinin hıza etkisi

Şekil 5.2 (a)'da görüldüğü üzere bu boya konsantrasyonunda (50 mg/L) UV-A lamba tipinde elde edilen verilerin yalancı 1. derece hız modeline daha uyum gösterdiği görülmektedir. Fakat UV-C lamba tipinde elde edilen verilerin bu boya konsantrasyonunda yalancı 1. derece hız modeline uyum göstermemiştir. Bunun nedeni de bu konsantrasyonda renk gideriminin çok hızlı gerçekleşmesidir. Daha yüksek boya konsantrasyonunda daha iyi uyum sağlanacağı öngörülmektedir.

### 5.1.2. Kataliz Yüğü

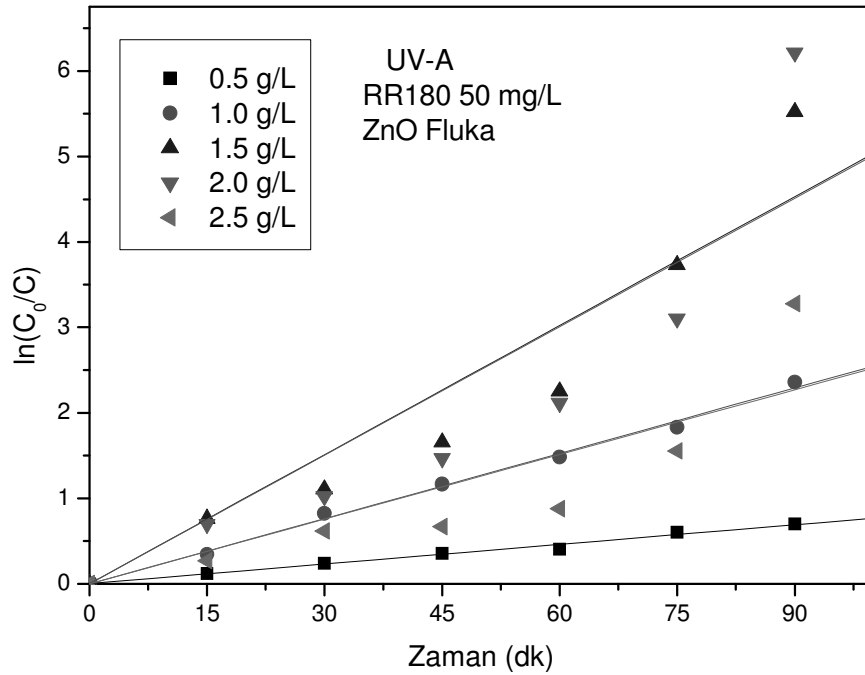
Katalizör tipi çalışmalarına ve literatür verilerine göre yarı iletken fotokatalizör ZnO'in boyar madde gideriminde daha etkili olduğu belirlendiğinden optimum kataliz yükü tayini sadece ZnO için UV-A lamba tipinde yapılmıştır. 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu sabit tutularak 1.0 g/L – 2.5 g/L'ye kadar değişik miktarlarda ZnO yüklerinde fotokatalitik oksidasyonun etkisini incelemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'de kataliz yüküne karşılık boya giderim verimi değişimi 0 dk – 90 dk arasında gösterilmektedir. Bu grafiklerden hareketle 1.5 g/L ZnO miktarının boyanın renk gideriminde diğer miktarlara nazaran yüksek verim sağladığı söylenebilir. Bu nedenle optimum kataliz yükü 1.5 g/L olarak belirlenmiştir.



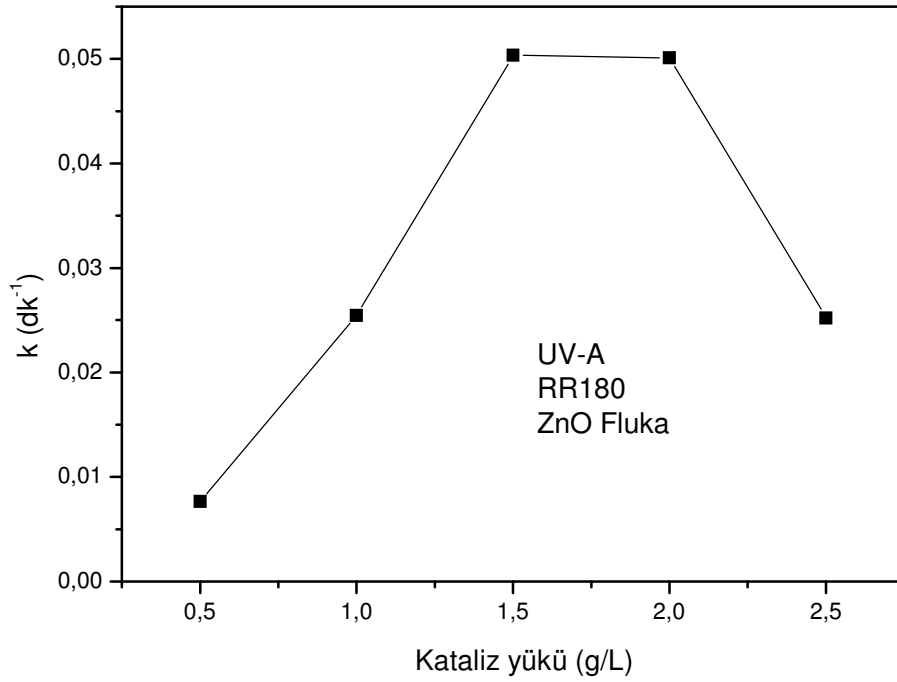
Şekil 5.3. Farklı Dakikalarda Kataliz Yükünün Boyanın Renk Giderim Verimi Üzerine Etkisi (UV-A )

Şekil 5.3'den görüldüğü üzere 0.5; 1.0 ve 1.5 g/L kataliz yükü denemelerinde kataliz miktarı arttıkça renk giderim verimi de artmaktadır. Artan ZnO miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve  $\text{OH}^\bullet$  radikallerinin oluşması ve bunun sonucunda sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının 2.0 ve 2.5 g/L'ye yükselmesiyle sisteme gelen UV ışığının sisteme girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyi küçülerek oksidasyon hızı azalmaktadır.

Farklı katalizör yükleri ile yalancı 1. derece hız modelinin deney verilerine uyumu şekil 5.4'de; kataliz miktarı–hız sabiti  $k$  ( $\text{dk}^{-1}$ ) arasındaki bağıntı ise şekil 5.5'de gösterilmektedir.



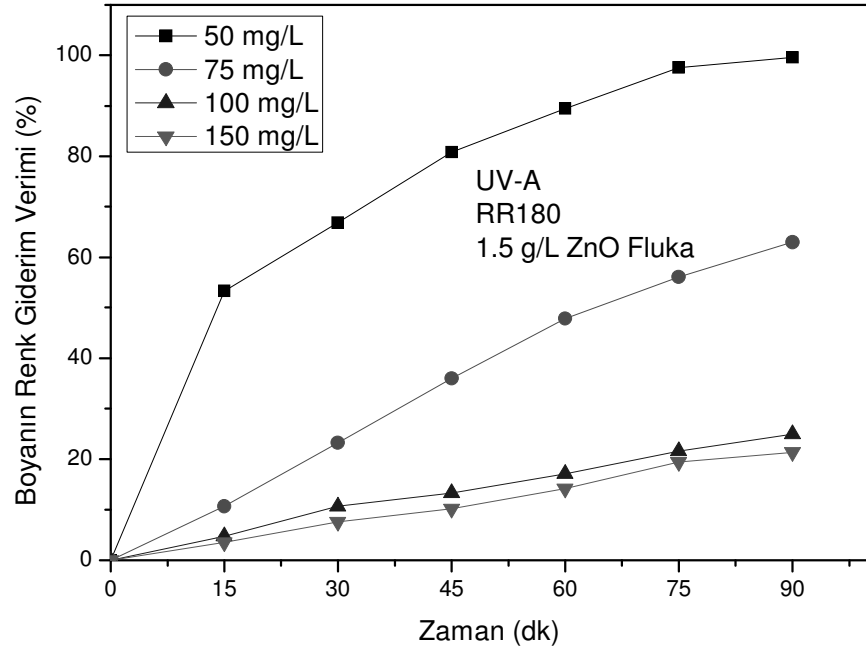
Şekil 5.4. Farklı Katalizör Yüklerinde 1. Derece Hız Doğruları (UVA)



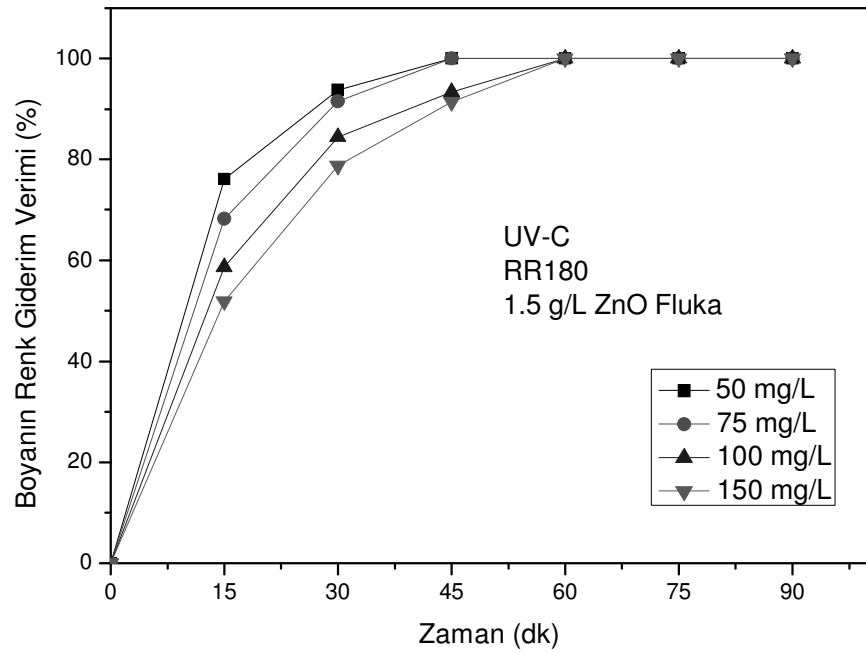
Şekil 5.5. Fotokatalitik Oksidasyonda Katalizör Miktarının Hız Sabitine Etkisi (UV-A)

### 5.1.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu

Bu çalışmada optimum olarak tayin edilmiş 1.5 g/L ZnO fotokatalizör konsantrasyonu ve UV-A ve UV-C lamba tipi ile 50–150 mg/L aralığında değişik başlangıç boya konsantrasyonlarında deneyler yapılarak başlangıç boya konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderim verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.6'da görüldüğü üzere ters orantılı olarak boya konsantrasyonu arttıkça renk giderim verimi azalmaktadır. Bu doğrultuda artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan  $\text{OH}^-$  adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu azaltmaktadır. Bu şekilde  $\text{OH}^-$  oluşumundaki azalış renk giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır.



(a)

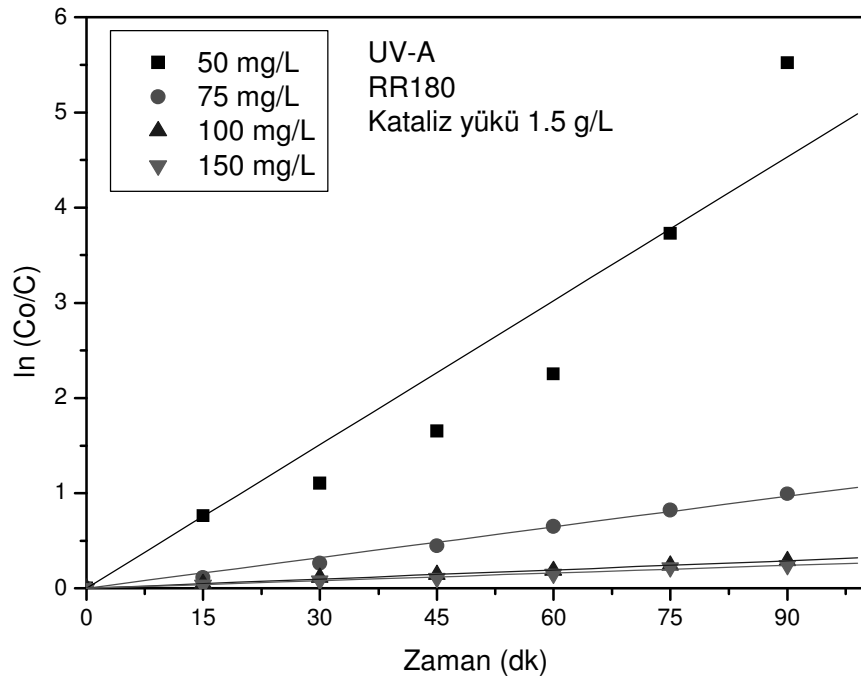


(b)

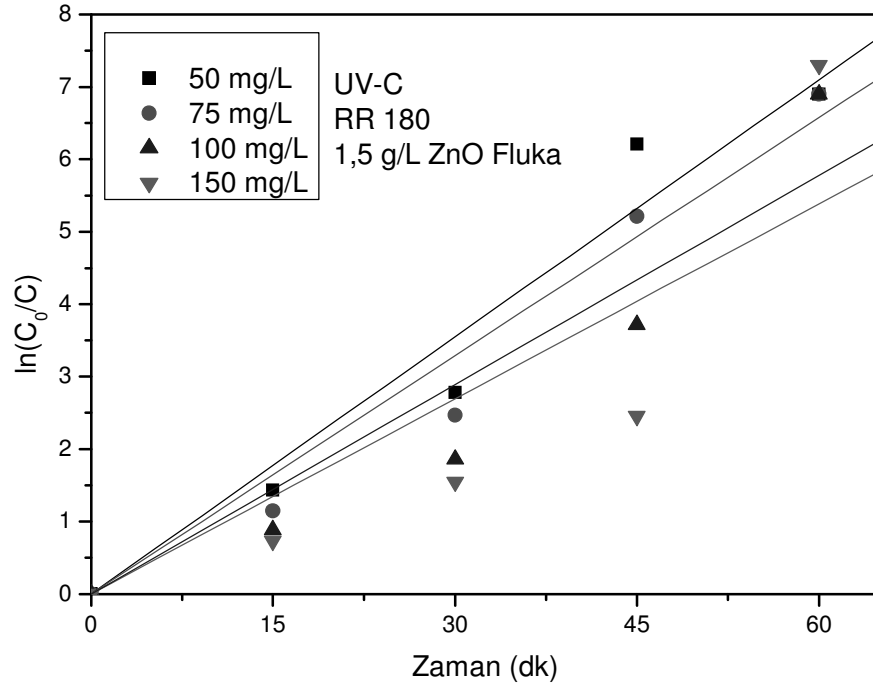
Şekil 5.6. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (a) UVA (b) UVC

Lambert – Beer kanunu temel alınarak başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla çözeltiye foton girişi azaltmakta ve kataliz yüzeyinde daha az foton adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Sonuç olarak daha düşük reaksiyon hızı olmaktadır [62].

Şekil 5.7’de değişik boya konsantrasyonlarında 1. derece hız doğruları sunulmaktadır. Bu şekilden görüldüğü gibi renk giderim verimleri 50–150 mg/L konsantrasyonlarında yalancı 1. derece hız doğrularına uyum sağlamaktadır. Bunun nedeni küçük konsantrasyonlarda adsorpsiyon etkisinin daha güçlü olmasıdır. Ancak UV-C dalga boyundaki denemeler göstermiştir ki denenen bütün konsantrasyonlarda verim daha çabuk gerçekleşmekte UV-A’ya göre daha az farklılık elde edilmektedir. Artan boya konsantrasyonuna göre azalma olmakta fakat giderim veriminin çabuk gerçekleşmesi nedeniyle düşüşü izlemek için boya konsantrasyonunun daha fazla artırılması öngörülmektedir.



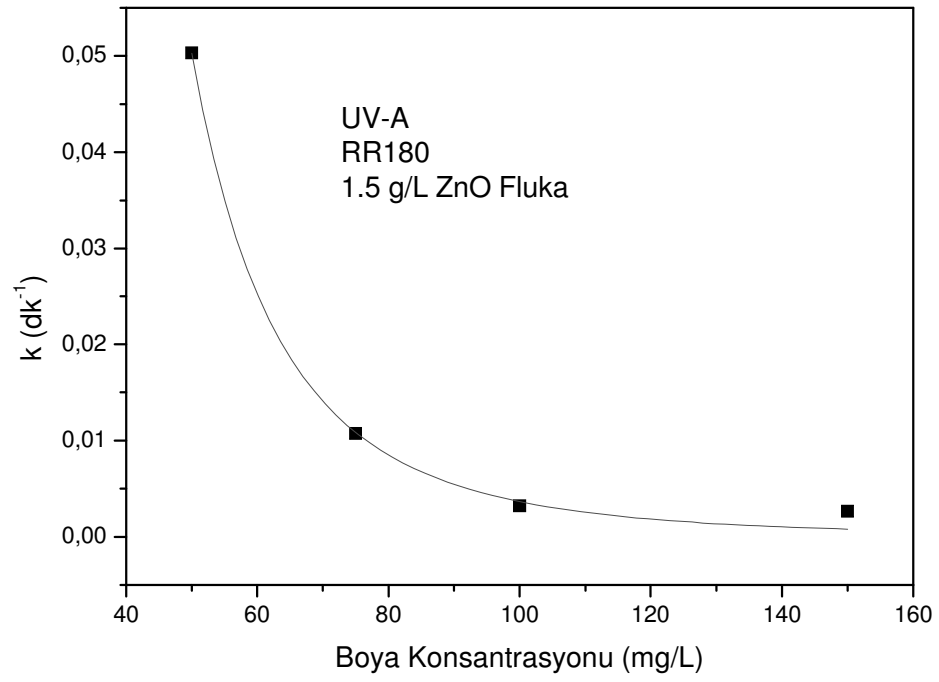
(a)



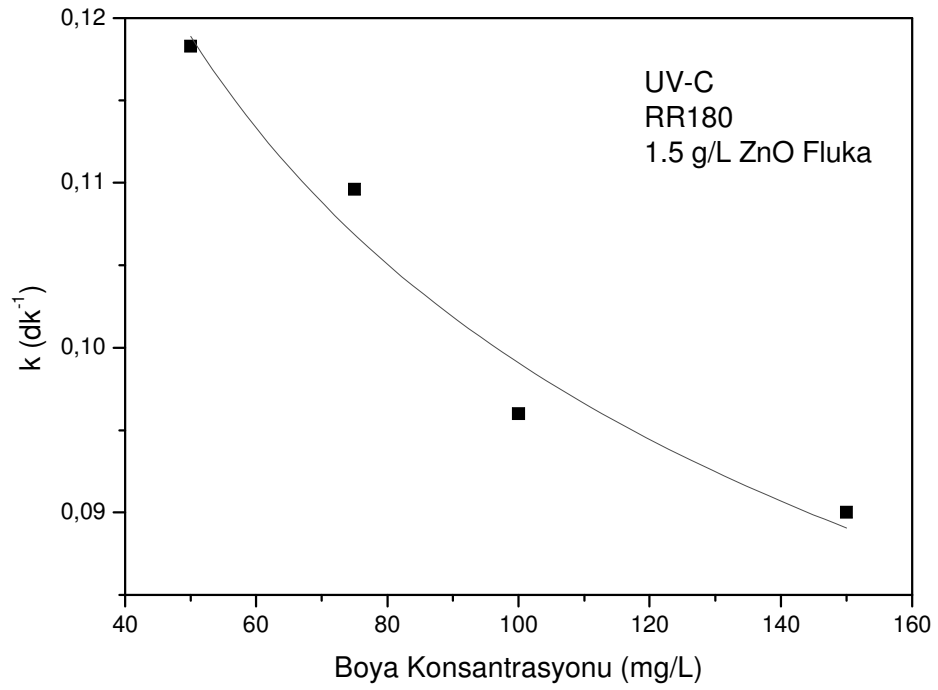
(b)

Şekil 5.7. Değişik Boya Konsantrasyonlarının 1. Derece Hız Doğruları  
(a) UV-A (b) UV-C

Şekil 5.8'de ise başlangıç boya konsantrasyonunun hız sabitine etkisi sunulmaktadır. Yalancı 1. derece hız sabitlerinden de görüldüğü üzere UV-A dalga boyunda 50 mg/L ve diğer konsantrasyonlar arasında belirgin fark varken UV-C dalga boyunda tüm konsantrasyonlarda bu belirgin farklılık ortadan kalkmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 5.8. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Hız Sabitine Etkisi (a) UV-A (b) UV-C

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

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

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

Tablo 5.1'de UV-A ve UV-C lamba tiplerinde değişik başlangıç boya konsantrasyonlarında belirlenen  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları sunulmaktadır. Bütün değerler Langmuir kinetik modelinin iyi uyum sağladığını göstermektedir. Adsorpsiyon etkisinin düşük konsantrasyonlarda daha güçlü olduğu görülmektedir. Bu doğrultuda,  $k_1 = 50 > 150 > 75 > 100$  ve  $k_2 = 100 > 50 > 75 > 150$  belirlenmiş olup  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları arasında ters ilişki olduğu ortaya çıkmaktadır. UV-C denemelerinde ise  $k_1 = 150 > 100 > 75 > 50$  ve  $k_2 = 50 > 75 > 150 > 100$  sıralaması elde edilmiştir.

Tablo 5.1. Değişik Başlangıç Boya Konsantrasyonlarında Tespit Edilen  $k_1$  ve  $k_2$  Katsayıları (a) UV-A (b) UV-C

| Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L) | $k_1$ (Adsorpsiyon Katsayısı, $\text{Lmg}^{-1}$ ) | $k_2$ (Kinetik Hız Sabiti, $\text{mgL}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ) | $R^2$ |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|
| 50                                   | 0.052                                             | 1.662                                                        | 0.971 |
| 75                                   | 0.021                                             | 1.06                                                         | 0.996 |
| 100                                  | 0.0015                                            | 2.368                                                        | 0.995 |
| 150                                  | 0.022                                             | 0.483                                                        | 0.992 |

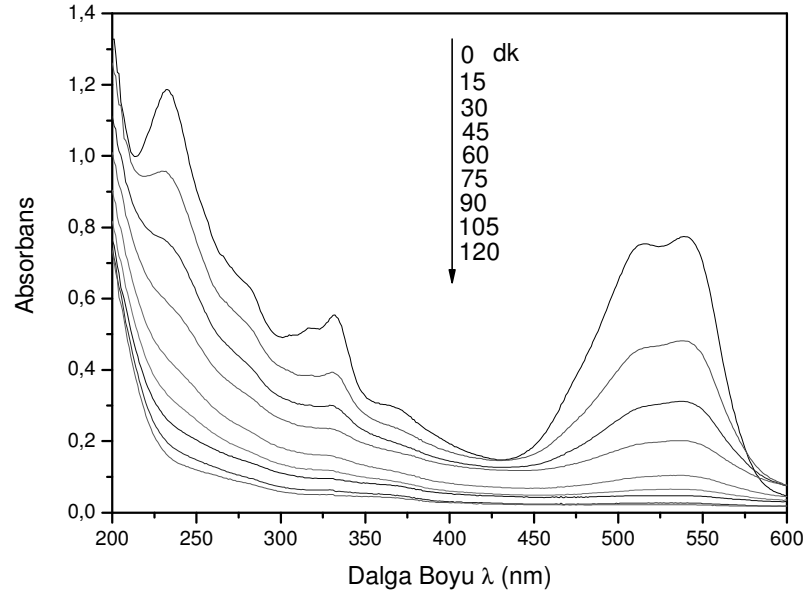
(a)

| Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L) | $k_1$ (Adsorpsiyon Katsayısı, $\text{Lmg}^{-1}$ ) | $k_2$ (Kinetik Hız Sabiti, $\text{mgL}^{-1}\text{dk}^{-1}$ ) | $R^2$ |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|
| 50                                   | 0.02744                                           | 5.43497                                                      | 0.971 |
| 75                                   | 0.037                                             | 4.867                                                        | 0.967 |
| 100                                  | 0.05343                                           | 3.73                                                         | 0.867 |
| 150                                  | 0.057                                             | 4.54                                                         | 0.974 |

(b)

#### 5.1.4. Fotokatalitik Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi

Fotokatalitik proseste fotokatalitik oksidasyonla boya çözeltisinde meydana gelen renk giderimindeki ara ürünlerin araştırılması amacıyla sabit 50 mg/L boya konsantrasyonu ve optimum 1.5 g/L ZnO/UV-A temel alınmıştır. Her 15 dakikada bir alınan numunelerin UV-VIS spektrofotometrede absorbans spektrum eğrileri çıkartılmıştır. Şekil 5.9'daki sonuçlar göstermektedir ki, sadece  $\lambda_{\text{max}} = 531\text{nm}$ 'de renk giderimi gerçekleşmeyip aynı zamanda 300 nm'nin altındaki absorbans değerleri de göstermektedir ki oluşan ara ürünlerin zamanla parçalanıp düşük adsorbans değeri verdiği ve yan ürünlerin de gideriminin gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 5.9. Remazol Brilliant Red F3B'nin Fotokatalitik Oksidasyonun Absorbans Spektrumu

### 5.1.5. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon

Bölüm 5.1.2'deki sonuçların doğrulanması için çözeltinin TOC (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metodlara göre [70] ölçülmüş olup bulunan değerler aşağıdaki tablo 5.2'de sunulmaktadır. Kataliz tipi ve dalga boyu – kataliz konsantrasyonun % TOK verimleri Remazol Brilliant Red F3B boya çözeltisi için araştırılmıştır.

Tablo 5.2'de kataliz tipi ve dalga boyu – kataliz konsantrasyonun % TOK verimleri incelendiğinde renk giderim verimleri yüksek olmasına rağmen 150 dk'lık süre sonunda, UV-C aydınlatma altında ZnO Fluka'nın yalnızca %54.40 TOK giderim verimine ulaşabildiği görülmektedir. UV-A aydınlatma altında aynı tip katalizörle yapılan denemede ise 120 dakika sonunda %11.70 gibi oldukça düşük bir TOK giderim verimi gözlenmiştir. Azo grubundaki bağların kırılarak rengin kaybolmasına rağmen boya molekülünün mineralizasyonu UV-C dalga boyunda daha hızlı gerçekleşmesine rağmen UV-A dalga boyunda düşük kaldığı görülmektedir.

Tablo 5.2. Zamana karşı % TOK Verimleri

| Zaman<br>(dk) | TOK (UV-A)<br>(mg/L) | TOK Verimi (%)<br>(UV-A) | TOK (UV-C)<br>(mg/L) | TOK Verimi<br>(%) (UV-C) |
|---------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
| 0             | 10.5                 | 0                        | 10.6                 | 0                        |
| 90            | 9.98                 | 4.88                     | 6.30                 | 40.52                    |
| 120           | 9.27                 | 11.70                    |                      |                          |
| 150           |                      |                          | 4.83                 | 54.40                    |

## 7. SONUÇ ve ÖNERİLER

➤ Remazol Brilliant Red F3B (RR180) boyar maddesinin düşen film reaktörde renk giderim verimi ve fotokatalitik oksidasyon prosesine etki eden parametreler incelenmiştir. Bu parametrelerden ilki olan optimum katalizör ve lamba tipinin belirlenmesinde kullanılan P-25, Hombikat UV 100 ve Tronox olmak üzere üç farklı  $\text{TiO}_2$ , ile Fluka ve Sigma olmak üzere iki farklı ZnO yarı iletken fotokatalizörler ile her iki farklı dalga boyunda (UV-A ve UV-C) deneyler yapılmış ve ZnO Fluka'nın hem UV-A hem de UV-C'de en yüksek renk giderim verimine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu doğrultuda RR 180 için diğer parametreleri inceleyen deneyler optimum olarak belirlenen ZnO Fluka'da sürdürülmüştür. Optimum lamba tipi olarak ise doğal ışığa yakın olan ve ZnO katalizörün yüksek verim sağladığı UV-A lamba seçilmiştir. Ayrıca yapılan kinetik çalışmada RR180 giderim veriminin farklı katalizörlerle UV-A dalga boyunda yalancı 1. derece hız doğrularına uyumlu olduğu gözlenmiş; buna karşılık UV-C dalga boyunda hızlı renk gideriminden dolayı tam bir uyum göstermediği belirlenmiştir.

➤ Kataliz yükü denemesi optimum olarak belirlenmiş olan ve reaksiyon kinetiğinin daha sağlıklı gözlenebildiği UV-A dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyonda kataliz konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla, 50 mg/L boya konsantrasyonunda ve 0.5 g/L–2.5 g/L'ye kadar değişen miktarlarda ZnO konsantrasyonunda deneyler gerçekleştirilmiştir. 0,5 g/L ile 1.5 g/L kataliz konsantrasyonları arasındaki giderim verimi karşılaştırıldığında verim artışı açıkça görülürken 1.5 g/L konsantrasyonundan daha fazla ZnO kataliz yüklemesi yapıldığında giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Artan ZnO miktarı ile doğru orantılı olarak sistem için gerekli aktif merkezlerin sayısı artmakta dolayısıyla kataliz yüzeyi üzerinde ışık absorpsiyonu ve  $\cdot\text{OH}$  radikallerinin oluşması ve bunun sonucunda sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat katalizör miktarının daha fazla artışı sisteme gelen UV ışığının sisteme girmesini güçleştirmekte ve katalizör taneciklerinin giderek kümeleşmesiyle sıvı/katı temas yüzeyi küçülerek oksidasyon hızı azalmaktadır. Maliyeti de

göz önüne alarak optimum katalizör yükü 1.5 g/L olarak belirlenmiştir. Farklı katalizör yüklerinin yalancı 1. derece hız eğrileriyle doğrusal tam bir uyum göstermediği görülmüştür.

Oksidasyona etki eden bir diğer parametre olarak seçilen başlangıç boya konsantrasyonu denemeleri her iki lamba tipinde (UV-A ve UV-C) yürütülmüştür. Tüm deneylerde ters orantılı olarak boya konsantrasyonu arttıkça boyar maddenin renk giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Bu doğrultuda artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan  $\text{OH}^\bullet$  adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik renk giderim verimini azaltmaktadır. Yapılan kinetik çalışmada ise renk giderim verimleri 50–150 mg/L konsantrasyonlarında yalancı 1. derece hız doğrularına uyum sağlamaktadır. Bunun nedeni küçük konsantrasyonlarda adsorpsiyon etkisinin daha güçlü olmasıdır. Ancak UV-C dalga boyundaki denemeler göstermiştir ki denenen bütün konsantrasyonlarda verim daha çabuk gerçekleşmekte UV-A'ya göre daha az farklılık elde edilmektedir. Ayrıca bu parametre için her iki lamba tipinde elde edilen verilere Langmuir – Hinshelwood izoterm kinetik modeli uygulanarak adsorpsiyon katsayısı ( $k_1$ ) ve kinetik hız sabiti ( $k_2$ ) bulunarak sabitler arasındaki ilişki belirlenmiştir. Bütün değerler Langmuir kinetik modelinin iyi uyum sağladığını göstermektedir. Adsorpsiyon etkisinin düşük konsantrasyonlarda daha güçlü olduğu görülmektedir. Bu doğrultuda,  $k_1 = 50 > 150 > 75 > 100$  ve  $k_2 = 100 > 50 > 75 > 150$  belirlenmiş olup  $k_1$  ve  $k_2$  katsayıları arasında ters ilişki olduğu ortaya çıkmaktadır. UV-C denemelerinde ise  $k_1 = 150 > 100 > 75 > 50$  ve  $k_2 = 50 > 75 > 150 > 100$  sıralaması elde edilmiştir.

## Öneriler

- Farklı kimyasal yapılara sahip boyar maddelerin sulu çözeltileri değişik konsantrasyonlarda kullanılarak fotokatalitik oksidasyon prosesinin değişik deney sürelerinde renk giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.
- Daha yüksek konsantrasyonlardaki boya çözeltilerinin giderim verimlerinin düşen film reaktörde heriki lamba tipinde de incelenmesi
- Düşen film reaktörde ölü noktaların oluşmasını ve katalizörün hazne dibinde yumaklaşmasını önlemek için sirkülasyonun daha iyi sağlanacağı bir şekilde düzeneğin modifikasyonu
- Fotokatalitik oksidasyon prosesinde yapay ışık yerine güneş ışığı kullanılarak boyar maddelerin giderim verimlerinin araştırılması.
- Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli – kesikli birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyonun parametrelerinin ve uygulaması yapılan seri arıtım sistemlerinin renk giderim verimleri üzerine etkilerinin incelenmesi.
- Farklı tipteki fotokatalizör karışımları kullanılarak fotokatalitik oksidasyon ve seri arıtım sistemlerinin renk giderim verimleri üzerine etkilerinin araştırılması.
- Hem fotokatalitik oksidasyon parametreleri için mineralizasyon çalışmasının TOK yanında KOİ ile izlenip her iki analiz metodunun karşılaştırılarak değerlendirilmesi.
- Gerçek bir tekstil atıksuyunun fotokatalitik oksidasyon prosesiyle arıtımının mümkün olup olmayacağının incelenmesi sonraki benzer çalışmalar için önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] TÜSİAD “Sanayide AB Çevre Mevzuatına Uyum”, Haziran 2007
- [2] İnce, N.H., Tezcanlı, G., Treatability of Textile Dyebath Effluents by Advanced Oxidation: Preparation for Reuse, Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, İstanbul, 113-120, (1998)
- [3] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in Textile Industry, (July 2003)
- [4] Tekstil Ansiklopedisi, 1994, Cilt 4
- [5] “Türkiye’de Tekstil ve Konfeksiyonun Konumu” Türkiye Tekstil İşverenleri
- [6] Afşar B. “Tekstil Sektör Raporu”, Konya Ticaret Odası, Nisan 2007
- [7] Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., Herrmann, J.M., Photocatalytic Degradation of the Alimentary Azo Dye Amaranth Mineralization of the Azo Group to Nitrogen, Applied Catalysis B: Environmental, 51, 183-194, (2004)
- [8] “Tekstil Sektörünün Türkiye Ekonomisindeki Yeri ve Önemi” Tekstil Sektör Raporu, 1991 Sanayi Kongresi, MMO
- [9] Şentürk, E., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2004)
- [10] Kocaer,O; Alkan,U. “Boyar madde içeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri” UÜ MMF Dergisi Cilt 7 Sayı 1 2002
- [11] <http://stainsfile.info/Stainsfile/dyes/dyecolor.htm>
- [12] Andrezzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, Catalysis Today, 53, 51-59, (1999)
- [13] Gezerger Asma, S., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (1998)
- [14] Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1978)
- [15] Yang, X-Y., Al-Duri, B., Application of Branched Pore Diffusion Model in the Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon, Chemical

- Engineering Journal, 83, 15-23, (2001)
- [16] Özgürses, M.T., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2003)
- [17] 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)
- [18] Öğr. Gör. B. Cenkut Gültekin , Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü Temel Terbiye Ders Notu - 2006
- [19] Buckley, C.A., Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents, Water Science and Technology, V.25, n.10. (1992)
- [20] Toröz, İ., Altay, A., Turan, M., Kınacı, C., Demir, A., İstanbul'da Tekstil Endüstrisinin Atıksu Miktar ve Özellik Yönünden Değerlendirilmesi, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 29-35, (1998)
- [21] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W., Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet – Processing Industry: Review of Emerging Technologies, J. Chem. Technol. Biotechnol., 72, 289-302, (1998)
- [22] Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., Photochemical and Photocatalytic Degradation of an Indigoid Dye: A Case Study of Acid Blue 74 (AB74), J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 141, 47-56, (2001)
- [23] Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials B114, 199-210, (2004)
- [24] Fung, P.C., Huang, Q., Tsui, S.M., Poon, C.S., Treatability Study of Organic and Colour Removal in Desizing/Dyeing Waste Water by UV/US System Combined with Hydrogen Peroxide, Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, İstanbul, 37-44, (1998)
- [25] Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lin, M.C., Chien, S.F., Sun, H.F., Hsieh, M.F., Adsorption of Acid Dye onto Activated Carbons Prepared from Agricultural Waste Bagasse by  $ZnCl_2$  Activation, Chemosphere, 45, 51-58, (2001)

- [26] Pala, A., Tekstil Atıksularının İstatiksel Karakterizasyonu ve Kaynakta Giderim Çalışmaları, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 17-27, (1998)
- [27] Sarıoğlu, M., Dean, C., Tekstil Atıksularından Renk Giderimi İçin UASB (Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği, İTÜ 6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 37-42, (1998)
- [28] Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul, (1996)
- [29] Lin, S.H. and Peng, C.F., Treatment of Textile Waswater by Electrochemical Method, Water Res., 28, 277-282, (1994)
- [30] Chung, K.T., Stevens, S.E., Degradation of Azo Dyes by Environmental Microorganism and Helminths, Environ. Toxicol. Chem., 12, 2121-2132, (1993)
- [31] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>, Solar Energy Materials & Solar Cells, 77, 65-82, (2003)
- [32] Demircioglu, M.; Kabay, N.; Ersöz, E.; Kurucaovalı, İ.; Şafak, Ç.; Gizli, N. "Cost Comparison and efficiency modelling in the electrodialysis of brine" Desalination 136 (2001) 317-323
- [33] Kural, E., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, (2000)
- [34] Gouvêa, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P., Semiconductor – Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes in Aqueous Solution, Chemosphere, 40, 433-440, (2000),
- [35] Standford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V., Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and Related Model Compounds, HCR Advanced-Education Rev., Het. Chem. Rev., 3, 77-104, (1996)
- [36] Lisenbiger, A.L., Lu, G., Yates, J.T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results, Chem. Rev., 95, 735-758, (1995)
- [37] Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants,

- Catalysis Today, 53, 115-129, (1999)
- [38] Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH Publishers, Weinheim, Germany, (1991)
- [39] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları, Sayı No:35, Erzurum, (1994)
- [40] Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., Microbial Decolorization of Textile–Dye–Containing Effluents: A Review, Bioresour. Technol., 58, 217-227, (1996)
- [41] Swamy, J., Ramsay, J.A., The Evaluation of White Rot Fungi in the Decoloration of Textile Dyes, Enzyme Microb. Technol., 24, 130-137, (1999)
- [42] Shaul, G.M., Holdsworth, T.J., Dempsey, C.R., Dostall, K.A., Fate of Water Soluble Azo Dyes in the Activated Sludge Process, Chemosphere, 22, 107-119, (1991)
- [43] 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 , 155-160 (2005)
- [44] Perkins, W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G.A., Textile Chemist and Colorist, 28(1), 31-37, (1995)
- [45] 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)
- [46] Serpone, N., Photocatalysis, Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons, Web Edition, (2005)
- [47] Bahnemann, D., Bockelman, D., Goslich, R., "Mechanistic Studies of Water Detoxification in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions", Solar Energy Materials, 24, 564-583, (1991).
- [48] Wang, A., Qu, J., Liu, H., Ge, J., Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Aqueous Solution by Electrokinetic and Electrooxidation Process, Chemosphere, 55, 1189-1196, (2004)
- [49] Başibüyük, M., Yüceer A. ve Yılmaz, T., Kayseri İ. Atıksu

- Sempozyumu, Kayseri, 82-86, (1998)
- [50] Takımcı, F., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, (1996)
- [51] İnce, O., İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, S. 109-118, İstanbul, (1990)
- [52] Yalçın, F., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, (1998)
- [53] Kang, S.F. and Chang, H.M., Water Science and Technology, 36(12), 215-222, (1997)
- [54] Sewekow, U., Melli and Textilberichte, 74, 153-156, (1993)
- [55] Külünk, A., Yük. Lis. Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul, (2000)
- [56] Field, J.A., De Jong, E., Feijoo-Costa, G., De Bont, J.A.M., Screening for Ligninolytic Fungi Applicable to The Biodegradation of Xenobiotics. Trends Biotechnol., 11, 44- 49, (1993)
- [57] Sanromán, M.A., Pazos, M., Ricart, M.T., Cameselle, C., Electrochemical Decolourisation of Structurally Different Dyes, Chemosphere, 57, 233-239, (2004)
- [58] Saichek, R.E., Reddy, K.R., Effect of pH at the Anode for the Electrokinetic Removal of Phenanthrene from Kaolin Soil, Chemosphere, 51, 273-287, (2003)
- [59] Rodger, J.D., Bunce, N.J., Electrochemical Treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene and Related Compounds, Environ. Sci. Technol., 35, 406-410, (2001)
- [60] Slokar, Y.M. and Marechal, A.M.L., Dyes and Pigments, 37(4), 335-356, (1998)
- [61] Hoigné, J., Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozone and Advanced Oxidation Processes, in: J. Hrubec (Ed), The Handbook of Environ, Chem., Vol. 5, Part C, Quality and Treat. of Drinking Water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg, (1998)
- [62] Yatmaz, H.C., Akyol, A., Bayramoğlu, M., Kinetics of The Photocatalytic Decolorization of an Azo Reactive Dye in Aqueous ZnO Suspensions, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 6035-6039, (2004)
- [63] Akyol, A., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2004)
- [64] Poulios, I., Tsachpinis, I., J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 349–357, (1999)

- [65] Qu, P., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H.,  $\text{TiO}_2$  – Assisted Photodegradation of Dyes: A Study of Two Competitive Primary Processes in the Degradation of RB in an Aqueous  $\text{TiO}_2$  Colloidal Solution, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129, 257- 268, (1998)
- [66] Lakshmi, S., Renganathan, R., Fujita, S., Study on  $\text{TiO}_2$  - Mediated Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 88, 163-167, (1995)
- [67] Vinodgopal, K., Wynkoop, D.E., Kamat, P.V., Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye Acid Orange 7 on  $\text{TiO}_2$  Particles Using Visible Light, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1660-1666, (1996)
- [68] Tang, W.Z., Zhang, Z., An, H., Quintana, M.O., Torres, D.F.,  $\text{TiO}_2$ /UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions, *Environ. Technol.*, 18, 1-12, (1997)
- [69] Shourong, Z., Quingguo, H., Jun, Z., Bingkun, W., A Study on Dye Photoremoval in  $\text{TiO}_2$  Suspension Solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108, 235-238, (1997)
- [70] Naskar, S., Pillay, S.A., Chanda, M., Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in Aqueous Solutions with  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Immobilized on Foamed Polyethylene Sheet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 113, 257-264, (1998)
- [71] Villaseñor, J., Mansilla, H., Effect of Temperature on Kraft Black Liquor Degradation by  $\text{ZnO}$  – Photoassisted Catalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 93, 205-209, (1996)
- [72] Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A., UV/Visible Spectroscopic Studies of the Effects of Common Salt and Urea upon Reactive Dye Solutions, *Dyes and Pigments* 41, 137-142, (1999)
- [73] Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G. and Orhon, D., *Water Science and Tecnology* 34 (11), 9-16, (1996)
- [74] Rajeshwar, K., Ibañez, J.G., Swain, G.M., *Electrochemistry and Environment*, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 1077-1091, (1994)
- [75] Chakrabarti, S., Dutta, B.K., Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using  $\text{ZnO}$  as Semiconductor Catalyst,

- Journal of Hazardous Materials, B112, 269–278, (2004)
- [76] Pelizzetti, E., Pramuro, E., Minero, C., et al., "Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems", *Waste Management*, 10, 65-71, (1990).
  - [77] Turchi, C.S., Ollis, D.F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanism Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catalysis*, 122, 178-192, (1990).
  - [78] Malati, M.A., "The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water", *Environ. Tech*, 15, 1093-1099, (1995).
  - [79] W. Chu \*, K.H. Chan, C.Y. Kwan, C.K. Lee The system design of UV-assisted catalytic oxidation process—degradation of 2,4-D 57 (2004) 171–178
  - [80] Slokar, Y.M. and Marechal, A.M.L., *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356, (1998)
  - [81] Raquel F. Pupo Nogueira \*, Alam G. Trov\_o, Daniela F. Mod\_Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process *Chemosphere* 48 (2002) 385–391
  - [82] Sclafani, A., Palmisano, L. and Schiavello, M., "Influence of the Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion", *J. Phys. Chem.*, 94, 829-832, (1990).
  - [83] Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A., UV/Visible Spectroscopic Studies of the Effects of Common Salt and Urea upon Reactive Dye Solutions, *Dyes and Pigments* 41, 137-142, (1999)
  - [84] Hale Arslan, Yüksek Lisans Tezi, GYTE 2007
  - [85] ECCS (2001) Solar and Earth Electromagnetic Radiation and Indices, Chap.6, European Cooperation for Space Standardization; Internet [www.estec.esa.nl/ecss](http://www.estec.esa.nl/ecss).
  - [86] Vanloon, GW., Duffy SL, *Environmental Chemistry, A Global Perspective*, Oxford University Press, Oxford, (2000).
  - [87] Sonnemann G (1992) *Ozon*, Akademie Verlag, Berlin
  - [88] Meral Onur, Yüksek Lisans Tezi, GYTE, 2007

- [87] Bechtold, T., Burtscher, E., Turcanu, A., Cathodic Decolourisation of Textile Waste Water Containing Reactive Dyes Using a Multi-Cathode Electrolyser, *Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 303-311, (2001)
- [88] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19<sup>th</sup>, (1995)
- [89] Ha, H.Y. and Anderson, M.A., "Photocatalytic Degradation of Formic Acid via Metal-Supported Titania", *Journal of Environmental Engineering*, March, (1996).
- [90] Chen, G., *Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, Separation and Purification Technology*, 38, 11-41, (2004)
- [91] Tseng, J.M., Huang, C.P., "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation", *Wat. Sci. Tech.*, 23, 377-387, (1991).
- [92] Kim, D.H. and Anderson, M.A., "Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO<sub>2</sub> thin-film electrode", *Environ. Sci. Technol.*, 28, 3, 479-483, (1994).
- [93] Data Fact Sheet for TiO<sub>2</sub> Degussa
- [94] Data Fact Sheet for TiO<sub>2</sub> Tronox
- [95] Data Fact Sheet for ZnO Fluka
- [96] Data Fact Sheet for ZnO Sigma
- [97] Data Fact Sheet for TiO<sub>2</sub> Hombikat
- [98] [http://www.sigmaaldrich.com/Area\\_of\\_Interest/Europe\\_Home/European\\_Export.html](http://www.sigmaaldrich.com/Area_of_Interest/Europe_Home/European_Export.html)
- [99] Aslan, Z. Yüksek Lisans Tezi, GYTE, 2005
- [100] Kehew, A.E., *Applied Chemical Hydrogeology*; Prentice Hall: Chapter 4, New York, (2001)
- [101] Mehos, M.S., Turchi, C.S., "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 3, 194-199, (1993).

## ÖZGEÇMİŞ

17 Nisan 1978 yılında Yalova'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Yalova'da tamamladı. 1995-2000 yılları arasında Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. 2001 yılında GYTE Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen bu bölümde Yüksek Lisans öğrenimine (bitirme aşamasında) devam etmektedir. 2001-2003 yılları arasında Yalova Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisinde Proses Mühendisi olarak görev yaptı. 2003-2005 yılları arasında ABD'nin California eyaletine bağlı Monterey şehrinde Monterey Bay National Marine Sanctuary'de Urban Water Monitoring Program kapsamında analist olarak çalıştı. 2005-2006 yılları arasında Deren Kimya San. Ve Tic. A.Ş'de endüstriyel şu şartlandırma kimyasalları konusunda Ürün ve Pazar Geliştirme Mühendisi olarak görev aldı. 2006 yılından bu yana Enerjisa Enerji Üretim A.Ş'de Proje Mühendisi olarak görev yapmaktadır. SA Çevre Komitesi ve TÜSİAD Çevre Çalışma Grubu üyesidir.