

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

TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN
FOTOKATALİTİK ARITIMINDA REAKTÖR
PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI

Süreyya Gökçen GÖNÜLAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr.Cengiz YATMAZ

GEBZE

2007



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.03.2007 tarih ve 07/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11.05.2007 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Süreyya Gökçen GÖNÜLAY'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Prof. Dr. Anatoly DİMOGLO

ÜYE

: Doç. Dr. Cihangir DURAN

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Fotokatalitik Arıtımında Reaktör Performansının Araştırılması

YAZARIN ADI : Süreyya Gökçen GÖNÜLAY

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Reaktif Mono-Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16), Acid Tetra-Azo Sirius Red F3B (C.I. Direct Red 80), Basic Astrazon Yellow 7GLL (C.I. Basic Yellow 21) ve Acid Telon Blue A3GL (C.I. Acid Blue 290) temel boya çözeltilerinin üç farklı katalizör tipi ve iki farklı UV dalga boyu veren (UV-C ve UV-A) lamba aydınlatması altında fotokatalitik oksidasyonda gösterecekleri renk giderim performansları belirlenmiştir. Seçilen Reactive Orange 16 boya çözeltisi ile katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve ışık şiddeti parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarının ilk aşaması fıskiye tip cam reaktörde, UV-C / UV-A dalga boyu veren lambalar ve üç değişik yarı iletken katalizör (TiO_2 Degussa P-25, TiO_2 Tronox A-K-1 ve ZnO Merck) kullanılarak yürütülmüştür. Fotokatalitik oksidasyon prosesinde her farklı dört boya çözeltisinin optimum katalizör tipini ve katalizör üzerindeki dalga boyunun etkisini saptamak amacıyla iki farklı dalga boyunda ışınlam yapan lambalar (UV-C ve UV-A) ve değişik üç yarı iletken fotokatalizör kullanılarak renk giderim verimleri incelenmiştir. Daha sonra diğer optimum şartların belirlenmesi için seçilen uygun boya olan RO 16 ile katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve ışık şiddeti parametreleri test edilmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin kinetik değerlendirme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca TOC analizi ile RO 16 boyası için prosesin mineralizasyon verimi araştırılmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri sonucunda bütün boya çözeltilerinin sonuçları incelendiğinde genel olarak TiO_2 P-25 katalizör tipinin bütün boyalarda UV-C dalga boyunda diğerlerine göre daha iyi renk giderim performansına sahip olduğu, ZnO katalizörünün ise UV-A dalga boyunda RO 16 ve BY 21 boyları için en yüksek verim performansını verdiği görülmüştür. Üç farklı katalizör tipini, iki farklı dalga boyunu, dört farklı boya çözeltisini göz

önüne aldığımızda hem UV-A dalga boyunun güneş ışığı spektrumunda yer almasından hem de ZnO katalizörünün diğerlerine göre daha ucuz ve kolay bulunabilen bir katalizör olmasından dolayı UV-A ve ZnO parametreleri optimum şartlar açısından uygun bulunmuştur.

Katalizör verimi incelendiğinde optimum katalizör miktarı 1.5 g/L olarak uygun görülmüştür. Boya konsantrasyon çalışmaları incelendiğinde renk giderim verimi performansının boya konsantrasyonu arttıkça düştüğü gözlemlenmiştir. Optimum çalışma pH'ı; çözelti pH'ı olan 6.4 olarak belirlenmiş, renk giderim veriminin ise ışık şiddeti ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. TOC analizi sonucunda ise mineralizasyon verimi optimum şartlarda %36.2 olarak bulunmuştur.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: Photocatalytic degradation performance of textile industry dye solutions and investigation of reactor efficiency

NAME OF AUTHOR: Süreyya Gökçen GÖNÜLAY

In this study, color removal performances of Reaktif Mono-Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16), Acid Tetra-Azo Sirius Red F3B (C.I. Direct Red 80), Basic Astrazon Yellow 7GLL (C.I. Basic Yellow 21) and Acid Telon Blue A3GL (C.I. Acid Blue 290) dye solutions were investigated in a fountain type reactor by photocatalytic oxidation process with three different type of catalysts and two different lamp types emitting UV-C and UV-A wavelengths.

First phase of the photo catalytic oxidation process was carried out in a fountain type glass reactor by using UV-C and UV-A wavelength emitting lamps and 3 different semi conductor catalysts (TiO_2 Degussa P-25, TiO_2 Tronox A-K-1 ve ZnO Merck). The effect of UV wavelength and catalyst types was determined using 4 type of dye solutions.

Effects on color removal efficiency of selected Reactive Orange 16 dye solutions were performed under the parameters of catalysts concentration, initial dye concentration, pH and light intensity.

Kinetic evaluation studies for the catalyst concentration and dye concentration process with RO 16 dye solutions were made after optimum conditions identified. In addition, process mineralization efficiency for RO 16 dye solution was investigated by TOC analysis.

As a result of photocatalytic oxidation results of all dye solutions; generally TiO_2 P-25 catalyst type was found that it had the best color removal performance with UV-C wavelength for all dye solutions. Where as ZnO catalyst had the best color removal efficiency with UV-A wavelength for RO 16 and BY 21 dye solutions.

When the optimum conditions of three different type of catalysts, two different wavelength and four different dye solutions were compared, UV-A wavelength and ZnO catalyst with RO 16 dye solutions was found out the most convenient parameters.

After the investigation of catalyst loading efficiency, optimum catalyst amount was determined as 1.5 g/L.

During different dye concentration studies with RO 16 dye solutions, color removal efficiency performance was decreased as dye concentration increased. Optimum working pH was determined as 6.4 which was the solution pH and color removal efficiency was observed as directly proportional to light intensity and increased as light intensity increased. As a result of TOC analysis, mineralization efficiency was found out as %36.2 under optimum conditions.

TEŞEKKÜR

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

Çalışmam süresince bilgi ve desteklerini gösteren tüm bölüm öğretim üyelerine,

Labaratuar çalışmalarım sırasında her konuda yardımcı olan labaratuar görevlileri sayın Tekniker İpek AKIN, Mühendis İnci TÜRK ve Arş.Gör.Mesut TEKBAŞ' a,

Hayatımın her döneminde desteklerini ve yardımlarını gösteren aileme ve eşim Hakan GÖNÜLAY'a,

Samimi olarak en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Süreyya Gökçen GÖNÜLAY

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xix
1.GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ, TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITMA YÖNTEMLERİ, BOYAR MADDELER	4
2.1. Endüstrinin Tanımı	4
2.2. Tekstil Endüstrisinin Gruplandırılması	4
2.2.1. Pamuklu Tekstil	5
2.2.2. Yünlü Tekstil	6
2.2.3. Sentetik Tekstil	9
2.3. Tekstil Atıksularının Özellikleri	9
2.4. Tekstil Atıksularını Arıtma Yöntemleri	11
2.4.1 Kimyasal Yöntemler	11
2.4.1.1. Oksidasyon	11
2.4.1.1.1. H ₂ O ₂ -Fe(II) Tuzları (Fenton Ayırıcı)	11
2.4.1.1.2. Ozon	12
2.4.1.1.3. Fotokimyasal Yöntem	13
2.4.1.1.4. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)	14
2.4.1.1.5. Elektrokimyasal Yöntem	14
2.4.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi	15
2.4.1.3. Cucurbituril ile Arıtım	16
2.4.2. Fiziksel Yöntemler	16
2.4.2.1. Adsorpsiyon	16
2.4.2.2. Membran Filtrasyonu	17

2.4.2.3. İyon Değişimi	18
2.4.3. Biyolojik Yöntemler	18
2.4.3.1. Aerobik Yöntem	19
2.4.3.2. Anaerobik Yöntem	20
2.4.3.3. Biyosorpsiyon	21
2.5. Boyar Maddeler	21
2.5.1. Boyar Maddelerin Özellikleri	22
2.5.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	24
2.5.2.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri	24
2.5.2.1.1 Azo Bileşiklerinin Asit-Baz Özellikleri	25
2.5.2.2 Reaktif Boyar Maddeler ve Özellikleri	25
2.5.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	29
2.5.3.1. Direkt Boyar Maddeler	29
2.5.3.2. Küp Boyarmaddeler	30
2.5.3.3. Kükürt Boyarmaddeler	31
2.5.3.4. Asit Boyarmaddeler	32
2.5.3.4.1. Kuvveli Asidik Ortamda Boyayan	
Boyarmaddeler (Düzgün Boyayan Asit Boyarmaddeleri)	32
2.5.3.4.2. Orta Kuvvette Asidik Ortamda Boyayan	
Asit Boyarmaddeler	33
2.5.3.4.3. Zayıf Asidik Ortamda Boyayan	
Boyarmaddeler (Dinkleme Boyarmaddeleri)	33
2.5.3.5. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler	33
2.5.3.6. Sülfür Boyar Maddeler	34
2.5.3.7. Metal Kompleks Boyarmaddeleri	34
2.5.3.8. Mordan Boyar Maddeler	35
2.5.3.9. Dispers Boyar Maddeler	35
3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ	37
3.1. Homojen Fotokataliz	39
3.1.1. Fenton Prosesleri	41
3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri	41
3.1.3. UV/Fe ³⁺ - Oksalat/H ₂ O ₂	42
3.1.4. Ozon Su Sistemi	43
3.1.5. Mn ²⁺ /Oksalik Asit/Ozon	44

3.1.6.H ₂ O ₂ Fotolizi	45
3.1.7. O ₃ /UV	46
3.2. Heterojen Fotokataliz	47
3.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri	47
3.2.2. Heterojen Fotokatalizin Mekanizması	52
3.2.2.1 Titanyum Dioksit Partikül Yüzeyi	52
3.2.2.2. Aydınlatma Altında Gerçekleşen Mekanizma	53
3.2.3. Oksidasyon Türleri	56
3.2.4. Yüzey ve Çözelti Reaksiyonları	58
3.3. Katalizörler	59
3.4. AOP Reaktörleri	62
3.4.1. Çok Safhalı (Solar) Fotoreaktörler	63
3.5. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar	64
4. MATERYAL VE METOD	68
4.1. Deneysel Çalışma	68
4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller	68
4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzeneği	68
4.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler	71
4.2.3. Kullanılan Boyalar ve Yapıları	71
4.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	72
4.2.5. Kullanılan Diğer Ekipmanlar	73
4.3. Deneysel Metod	73
4.4. Analiz Metodu	74
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	79
5.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler	79
5.1.1. Katalizör ve Lamba Tipi Seçimi	79
5.1.2. Katalizör Konsantrasyonu	91
5.1.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu	93
5.1.4. Ortam pH'I	96
5.2. Işık Şiddeti	97
5.3. Fotokatalitik Renk Gideriminde Ara Ürünlerin İzlenmesi	100
5.4. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon	101
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	104

ÖZGEÇMİŞ

111

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
A	Alıcı	[-]
AOP	İleri Oksidasyon Prosesleri	[-]
BOD	Biyolojik Oksijen İhtiyacı	[mgO ₂ /L]
CB	İletkenlik Bandı	[-]
C ₀	Boyanın Başlangıç Konsantrasyonu	[mg/L]
C _t	Boyanın t Zamanındaki Konsantrasyonu	[mg/L]
COD	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mgO ₂ /L]
D	Verici	[-]
dk	Dakika	[-]
E _{bg}	Enerji Deliği(Band Deliği)	[-]
k	1.Derece Hız Sabiti	[s ⁻¹ ,dk ⁻¹]
k ₁	Adsorpsiyon Katsayısı	[Lmg ⁻¹]
k ₂	Kinetik Hız Sabiti	[mgL ⁻¹ dk ⁻¹]
O ₂	Oksijen Gazı	[mL/dk]
PCD	Fotokatalitik Degradasyon	[-]
pH	Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu	[-]
PO	Fotokatalitik Oksidasyon	[-]
r	Reaksiyon Oranı	[mol/s]

RGV	Renk Giderim Verimi	[%]
SC	Yarı İletken	[-]
T	Sıcaklık	[°C]
t	Zaman	[sn, dk, h]
TiO ₂	Titanyum Dioksit	[-]
TOC	Toplam Organik Karbon	[mg C/L]
UV	Ultraviyole	[-]
λ	Dalga Boyu	[nm]
$\lambda_{\max}$	Maksimum Dalga Boyu	[nm]
ϕ	Kuantum Verimi	[-]
VB	Değerlik Bandı	[-]
VIS	Görünür	[-]
ZnO	Çinko Oksit	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Genel Akım Şeması	6
2.2. Yünlü Tekstil Endüstrisi Genel Akım Şeması	8
2.3. Bazı kromofor Grubu Örnekleri	22
2.4. Bazı kromofor Grubu Örnekleri	23
2.5. Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı	29
2.6. Küp Boyar Madde Örnekleri	31
2.7. Kükürt Boyarmadde Örneği	32
2.8. Metal Kompleks Boyar Maddesi Örneği	35
2.9. Dispers Boyar Madde	36
3.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksitin Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler	49
3.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} oranlarında (A_{ads}) redüksiyonu ve (D_{ads}) oksidasyonunun devam etme kabiliyeti olan yarıiletken partikülün yüzeyinde adsorplanan kimyasal türlerin A_{ads} ve D_{ads} sunulduğu yarıiletken küme içinde fotokimyasal ve fotofiziksel prosesler	50
3.3.(1) Katekol, (2) Hidrokinon, (3) p-Benzokinon, (4) Pirogallol, (5) Hidroksihidrokinon, (6) Hidroksibenzokinonu	
İçeren Başlıca Ara Ürünleri Gösteren Fenolün Fotokatalizleşmiş Oksidasyonu	56

3.4.1600x‘de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi	61
4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Sürekli Fıskiye Tip Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi	70
4.2. Remazol Brilliant Orange 3R‘ın Formülü ve Yapısal Özellikleri	71
4.3.Sirius Red F3B‘nin Formülü ve Yapısal Özellikleri	72
4.4. Astrazon Yellow 7 GLL ‘nin Formülü ve Yapısal Özellikleri	72
4.5. Remazol Brilliant Orange 3R İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi	75
4.6. Remazol Brilliant Orange 3R İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	75
4.7. Sirius Red F3B İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi	76
4.8. Sirius Red F3B İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	76
4.9. Astrazon Yellow 7GLL İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi	77
4.10. Astrazon Yellow 7GLL İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	77
4.11. Telon Blue A3GL İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi	78
4.12. Telon Blue A3GL İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği	78
5.1. UV-C Lamba Dalga Boyunda Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) RO 16 Boya Çözeltisi İçin; (b) DR 80 Boya Çözeltisi İçin; (c) BY 21 Boya Çözeltisi İçin; (d) AB 290 Boya Çözeltisi İçin	81

5.2. UV-A Lamba Dalga Boyunda Katalizör Tipinin

Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) RO 16 Boya Çözeltisi İçin;

(b) DR 80 Boya Çözeltisi İçin; (c) BY 21 Boya Çözeltisi İçin; (d) AB 290

Boya Çözeltisi İçin

84

5.3. UV-C Lamba Dalga Boyunda Katalizör Tipinin Fotokatalitik

Oksidasyona Etkisi; (a) $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ Katalizör Tipi İçin; (b) ZnO Katalizör

Tipi İçin; (c) $\text{TiO}_2(\text{Tronox})$ Katalizör Tipi İçin

86

5.4. UV-A Lamba Dalga Boyunda Katalizör Tipinin Fotokatalitik

Oksidasyona Etkisi; (a) $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ Katalizör Tipi İçin; (b) ZnO Katalizör

Tipi İçin; (c) $\text{TiO}_2(\text{Tronox})$ Katalizör Tipi İçin

88

5.5. Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik

Oksidasyona Etkisi (RO 16)

89

5.6. Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinin 1. Derece Hız Doğruları

90

5.7. Kataliz Miktarının Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

91

5.8. Farklı Katalizör Miktarlarında 1. Derece Hız Doğruları

92

5.9. Farklı Kataliz Miktarlarının Hız Sabitine Etkisi

92

5.10. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Zamanla

Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

93

5.11. Değişik Boya Konsantrasyonlarının 1. Derece Hız Doğruları

94

5.12 Boya Konsantrasyon Miktarlarının Hız Sabitine Etkisi

94

5.13 pH'ın Bir Fonksiyonu Olarak ZnO İle Dengedeki	
Çözünmüş Zn Türlerinin Konsantrasyonları	96
5.14 Ortam pH' ının Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	97
5.15. Işık Şiddetinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi	98
5.16. Işık Şiddetinin 1. Derece Hız Doğruları	99
5.17. Işık Şiddetinin Hız Sabitine Etkisi	99
5.18. Remazol Brilliant Orange 3R'ın Fotokatalitik	
Oksidasyonunun Absorbans Spektrumu	100
5.19. TOC Verimi	101

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması	24
2.2. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyar Madde Üreticileri	26
2.3. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları	28
2.4. Kükürt Boyar Madde Çeşitleri	32
3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri	38
3.2. Bazı Yarı İletkenlerin pH'ı 1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik Ve İletkenlik Band Enerjileri	62
5.1. Değişik Başlangıç Boya Konsantrasyonlarında Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları	95
5.2. Zamana karşı % TOC Verimleri	101

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Çevreyi global yönde etkileyen en önemli etkenler, çarpık kentleşme, hızla artan nüfus, sanayinin hızlı ve plansız gelişimidir. Bu sayılan etkenler doğal kaynakların yanlış kullanımı sonucu oluşan çevre kirliliği, alıcı ortamı kirletecek kadar etkisi fazla olan ve alıcı ortamı kirlenme tehlikesiyle karşı karşıya bırakmış çevre kirliliği açısından çok önemli etkenlerdir. Çevreyi kirlenme ile karşı karşıya bırakmış bu etkenleri azaltacak önlemler alınmalıdır. Bilindiği gibi su dünyada en önemli ana madde olup yeryüzünün % 70'i suyla kaplıdır. Bu rakamdan da anlaşılacağı gibi su, kullanılabilir hale getirilerek insanların hizmetine sınırsız olarak sunulmuştur. İnsan ve çevre sağlığı için suyun önemi bu şekilde anlaşılmaktadır. Buda suların önemini göz önüne koymaktadır. Atık suların oluşması önlenemeyeceği için arıtma ve tekniğine uygun bir uzaklaştırma sistemiyle çevreye zararlı etkileri azaltılabilir.

Bugün dünyada su tüketiminde, önemli bir bileşen de endüstriyel atık sulardır. Endüstriyel uygulamaların soğutma veya durulama özelliklerinden, prosesten kaynaklanan kullanılmış suların arıtımı ve yönetimde kullanılmak üzere, yeni metod ve teknolojilerin araştırılması ve geliştirilmesi için acil ihtiyaç; dünyadaki kirlenmiş sınırlı su kaynaklarının korunması, geri dönüşümü ve yeniden kullanımıdır. Her endüstriyel proses doğal su sistemlerine zarar verebilecek atıklar verir. Bunlardan en önemlisi ise tekstil endüstrisidir. Türkiye' de tekstil boyama ve son işlem proseslerinden kaynaklanan atık suyun toplam hacmi yaklaşık 150 milyon m³/ton/yıl'dır ve bu suyun 2/3'ü boya ve durulama banyolarından kaynaklanır [1]. Sentetik organik boyalar ciddi tehlikeler ve çevresel problemler yaratmaktadır. Boya çıkış suları hem estetik problemler oluşturur hem de çevreye toksik etkileri vardır. Rengin öncelikli problemi suyun yeniden kullanımı ve boya işlemlerinde malzemenin yeniden elde edilmesidir [2]. Bu nedenle, tekstil atıksularından toksik organik bileşiklerin ve atıksuyun renk gideriminin arıtımı kapasitesi için etkili bir metod bulmak gereklidir. Bu amaçla atık suların fabrika içindeki proseslerde kontrolü ve planlanması gerekir. Geri devir, geri kazanma gibi alternatiflerin değerlendirilmesinin

akabinde kalan suyun miktarı ve kalitesi, uygulanabilecek arıtma seçeneklerinin daha detaylı değerlendirilmesini sağlayacaktır. Çevre kanununda boyar matbaa ve tekstil endüstrisi atıksularının su ortamına deşarj edilebilmesi için kirlilik konsantrasyonları üzerine kabul edilebilir limitler belirtilmiştir [3].

Geçen yüzyılın ortalarına kadar sentetik organik boyarmaddelerin elde edilmeleri bilinmediği için yalnız tabii boyarmaddeler tekstil boyacılığında kullanılabiliyordu. Tabii boyarmaddeler bitkisel, hayvansal veya anorganik kaynaklı olabilirler. Bitkisel kaynaklı boyarmaddeler arasında orta veya kuzey Avrupa’da yetişen bir bitkiden elde edilen indigo vardır. Hayvansal kaynaklı boyarmaddelerden purpur çok kıymetli bir boyaydı. Doğu Akdeniz sahillerinde (özellikle Lübnan’da) yaşayan mureks salyangozunun salgısından elde edilirdi. 1.5g boya elde edebilmek için 12.000 tane salyangoza ihtiyaç vardı. Anorganik boyalar olarak krom sarısı kurşun kromat ($PbCrO_4$), Ultramarine (çivit), tabii zinnober gibi boyalar ekseriye bir yapıştırıcı vasıtasıyla kumaşlara bağlanırlardı (Pigment boyaları). İlk olarak 1849 senesinde sentetik olarak elde edilmiş olan pikrik asit (sarı) ipek boyacılığında kullanılmaya başlamış ise de ekseriye 1856 senesinde Perkin tarafından sentezi yapılan Mauveine denilen menekşe renkli boyarmadde ilk sentetik boyarmadde olarak kabul edilir. Bundan sonra sentetik boyarmaddelerin elde edilmeleri ve yeni yeni boyarmadde sınıflarının bulunması hızla gelişmiştir. 1859 – trifenil metan boyarmaddeleri (Verguin), 1862 – azo boyarmaddeleri (P.Griess), 1870 – sentetik indigo (Bauer), 1901 – indanthren blau (R.Bohn), 1922 – indigosol boyarmaddeleri, 1929 – ftalosiyenin boyarmaddeleri, 1956 – reaktif boyarmaddeler. Başlangıçta reaktif boyarmaddelerin sentezleri bir tesadüf eseridir. Bugün ise organik bir bileşiğin yapısı ile rengi arasındaki bağıntılar hakkında bilgilerimiz o kadar artmıştır ki artık boyarmaddeler üzerindeki araştırmalar bilinçli bir sistematığe göre yapılabilmektedir[4].

Ekosisteme renkli atıksuların deşarjı sucul yaşama estetik kirliliğin, ötrofikasyonun ve parazitlerin asıl kaynağıdır [5]. Uluslararası çevre standartları [6] daha katı olunca, boyalar gibi organik kirleticilerin giderimi için teknolojik sistemler son zamanlarda geliştirildi [5]. Tekstil endüstrisi atıksuları, gerek üretilen mamullerin gerekse de üretim sırasında uygulanan işlemlerin ve kullanılan hammaddelerin çeşitliliği nedeniyle farklı niteliktedir. Atıksuların farklı nitelikte olması nedeniyle

tekstil atıksularının arıtılmasında adsorpsiyon, membran prosesleri gibi fiziksel yöntemler, biyodegradasyon gibi biyolojik yöntemler ve ozonlama vb. kimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılmasına rağmen yetersiz kalmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Reaktif Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I. Reactive Orange 16), Acid Tetra Azo Sirius Red F3B (C.I. Direct Red 80), Basic Astrazon Yellow 7GLL (C.I. Basic Yellow 21) ve Acid Telon Blue A3GL (C.I. Acid Blue 290) temel boya çözeltilerinin üç farklı katalizör tipi ve iki farklı UV Lamba (UV-C ve UV-A) aydınlatması altında fotokatalitik oksidasyonda gösterecekleri renk giderim performanslarını saptamak ve seçilen Reactive Orange 16 boya çözeltisi ile katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve ışık şiddeti parametrelerinin renk giderim verimi üzerindeki etkilerinin incelenmesidir.

2.TEKSTİL ENDÜSTRİSİ, TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITMA YÖNTEMLERİ, BOYAR MADDELER

2.1. Endüstrinin Tanımı

Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal eden bir endüstri dalıdır. Fabrikasyon elyaf üretimi ve giyim sanayii bu kategori dışındadır. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi işlemlerin uygulanması işlemlerini içerir [7].

2.2. Tekstil Endüstrisinin Gruplandırılması

Tekstil endüstrisinde kullanılan hammadde elyaftır. Elyaf, doğal elyaf ve fabrikasyon elyaf olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

Doğal elyaflar arasında; pamuk, keten, kenevir, yün, ipek, mohair, kıllar yer almaktadır. Fabrikasyon elyaflar arasında ise; reyon, kazein, asetat-selüloz, ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil bulunur. Bunlar arasında en çok kullanılan elyaflar; pamuk, yün, reyon, naylon ve polyesterdir.

Tekstil endüstrisi kullanılan elyaf cinsine göre değerlendirildiğinde;

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

olmak üzere üç ana gruba ayrılır.

2.2.1. Pamuklu Tekstil

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir.

İplik yapımı; açma, temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar ve çoğunlukla mekanik kuru işlemlerdir.

Dokuma hazırlık işlemleri; bobin ve çile hazırlaması, çözgüler, talar, haşıllama ve dokuma işlemlerini kapsar. Bu işlemler su kullanımı gerektirmeyen kuru işlemlerdir.

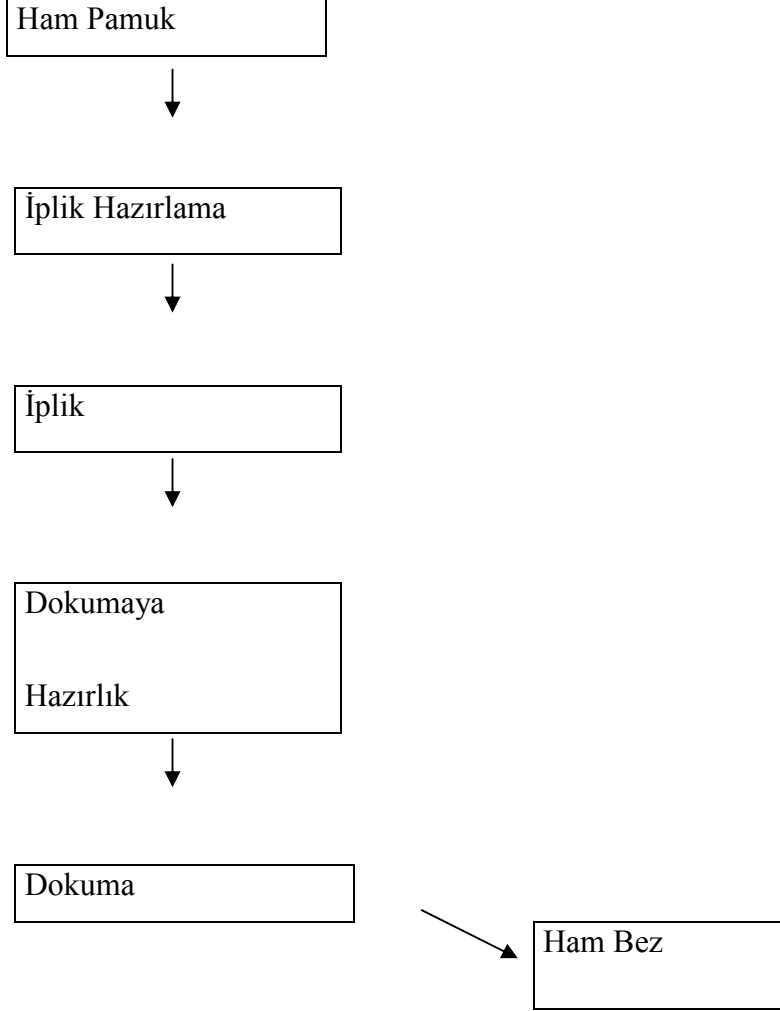
Terbiye işlemlerinde önemli miktarda su kullanımı vardır. Başlıca terbiye işlemleri; haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir.

Haşıl sökme, dokuma sırasında aşınma ve germeyi önlemek için uygulanan nişastanın asit veya enzimle giderilmesi işlemidir.

Piştirme işlemi, bir bazla pamuklu ürünün kaynatılması ve temizlenmesi işlemidir.

Boyamada reaktif, naftol, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boyalar kullanılır. kasar ve boya çok kullanılan işlemlerdir.

Apre, son ürüne tutum, buruşmazlık, çekmezlik, su geçirmezlik gibi özelliklerin kazandırıldığı son işlemdir.



Şekil 2.1. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Genel Akım Şeması [3].

2.2.2. Yünlü Tekstil

Yünlü kumaş üretiminde hammadde koyun yünüdür. Koyun yününe çoğunlukla viskoz ipeği veya sentetik lif katılarak karışım iplikler hazırlanır. Yünlü kumaş üretimi üç bölümde gerçekleşir:

1. İplik üretimi
2. Dokuma
3. Terbiye

İplik Üretimi: Tefrik (Ayırma), yıkama, yağlama, band birleştirme, inceltme ve eğirme.

Dokuma: Hazırlık ve dokuma

Ön terbiye, boyama ve bitim işlemleri

Tabii yünde ağırlığının % 50'sini oluşturan yağlar, bitkisel artıklar ve diğer maddeler bulunur. Yünün gördüğü ilk işlem bu atıkların uzaklaştırılmasıdır. Pamuklu tekstil ile aynı aşamaları gerçekleştirilen yünlü tekstil işletmelerinde ilk ve en önemli fark yünün (yapağı) yıkanmasıdır.

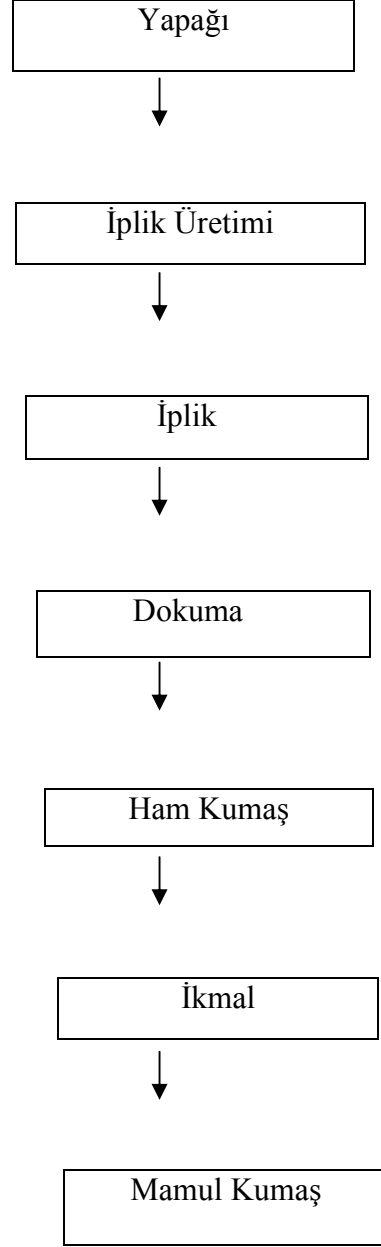
Yıkama işlemi; 40-60 °C deki zayıf bazik yıkama çözeltisi ile yapılır. Bu işlemde elde edilen atıksuda kıymetli yün yağları (lanolin gibi) bulunur. Çok kirli yağlı atıksu oluşturan yıkama işlemi ayrı bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yün açma, taraklama gibi işlemler yapılır ve sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur.

Terbiye işlemleri; arasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır.

Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak su ve kimyasal maddelerle fiksaj yapılır.

Apre işlemleri; keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsar.

Yünlü tekstil endüstrisi için genel akım şeması şekilde verilmiştir:



Şekil 2.2. Yünlü Tekstil Endüstrisi Genel Akım Şeması [5].

2.2.3. Sentetik Tekstil

İnsan yapısı olan sentetik lifler; saf kimyasal bileşiklerden üretilen polimerlerdir ve doğal safsızlıkları içermezler. Bu nedenle haşılama işlemini gerektirmezler. Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yünlülere karıştırılarak veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama, ve apre işlemlerinden geçer. Boyama işlemlerinde; asit, bazik dispers, naftol gibi boyalar kullanılır.

İpek, iplik üretiminde ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri bulunur. Halı üretimi lateks ile taban kaplaması işlemini içerir. Keçeleştirilmiş ve dokusuz yüzeyli kumaş üretimi de keçeleştirme, yıkama, boyama v.b işlemleri kapsar.

2.3. Tekstil Atıksularının Özellikleri

Atıksuların karakteri elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOI_5 , KOI, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Bunların dışında tekstil endüstrileri, yaş dokuma prosesleri için çok büyük miktarlarda su ve kimyasal tüketmektedirler. Gerek boyamada gerekse diğer işlemlerde kullanılan bu organik ve inorganik formdaki bileşiklerin çeşitliliğine bağlı olarak, ortaya çıkan atıksuların özellikleri de farklı olmaktadır. Alıcı sulara verilen renkli atıksular su ortamındaki ışık geçirgenliğini azaltır ve fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. Ayrıca boyar maddelerin bazı sucul organizmalarda birikmesi toksik ve kanserojenik ürünlerin meydana gelme riskini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularının renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır. Ancak kompleks kimyasal yapılarına ve sentetik kökenlerine bağlı olarak, boyar maddelerin giderilmesi oldukça zor bir işlemdir. Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atıksuların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur [8].

Çıkış sularının kimyasal özellikleri ve debisi günlük ve mevsimsel olarak değişir. Boya prosesleri, boyanın özelliği, boyamada kullanılan kimyasallar kullanılan materyallerin özelliğine bağlı olarak değişir. Genellikle boyalı atık sular alkali özelliktedir. Aynı zamanda çıkış suları oldukça iyoniktir ve ağır metalleri içerir. Kontrolsüz deşarj edilen boya atık suları, renk, oksijenin azalması, toksisite ve bioakümülyasyon olarak kirlilik yaratır. Tekstil atık sularının arıtılmasında kısıtlayıcı faktör atık suyun deşarj standartlarıdır. 19919 sayılı Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde Tablo 10.1'den Tablo 10.7'ye kadar verilen tekstil atık sularının alıcı ortama deşarj standartları incelendiğinde BOİ₅, KOI, toplam askıda katı madde, amonyum azotu, serbest klor, sülfür, sulfit, toplam krom, yağ ve gres, pH, fenol, ZSF parametreleri açısından bir kısıtlama görülür. Renk atık su deşarjında mevcut standartlara göre kısıtlayıcı bir parameter olmamakla birlikte, ışığı absorbe ettiği ve alıcı ortamda ışığın geçişini engellediği için zararlıdır. Rengin bilinen önemli etkisi estetiği bozmasıdır [9].

Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, KOI, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptir. Boyama atık sularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atık sularının rengi mavi, mor, siyah, kahverengi ve kırmızı'dan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterir.

Boyama atıksularının sıcaklığı çok yüksektir. Boyama prosesi sırasında 90C° nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Boyama atık suları kullanılan kimyasallar ve boyar maddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atık suları bu yapılarıyla atık su arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemler arasında çamurda kabarma, renkte süreklilik, ağır metallerde pH'ta, sıcaklıkta aşırılık sayılabilir.

2.4. Tekstil Atıksularını Arıtma Yöntemleri

2.4.1 Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır [8]. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır.

2.4.1.1. Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir.

2.4.1.1.1. H_2O_2 -Fe(II) Tuzları (Fenton Ayırıcı)

Fenton ayırıcı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayıracıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOI giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOI gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir [10].

Atıksuların fenton ayıracı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton ayıracı ile arıtma bu açıdan H_2O_2 kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır [11]. KOI, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur:

Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [12].

2.4.1.1.2. Ozon

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. 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 [13]. Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır [14]. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOI bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır [15].

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

Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir [12].

2.4.1.1.3. Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir [16]. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır [2]. Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur [17]. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en

önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

2.4.1.1.4. Sodyum Hipoklorit (NaOCl)

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl^+ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez [17]. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır.

2.4.1.1.5. Elektrokimyasal Yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar.

Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmakta idi ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince

tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum,...) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyar maddesi içeren atıksularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOI, BOI ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir [18]. Yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir [19]. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir [20]. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir.

2.4.1.2. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde floklaşma ve çökelme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir [21]. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alümin nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir.

2.4.1.3. Cucurbituril ile Arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorbsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır [12]. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbanın fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH'nın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır [22]. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir.

2.4.2. Fiziksel Yöntemler

2.4.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle kationik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla

giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikler ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül + kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilmektedir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [12].

2.4.2.2. Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir [23]. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir [24]. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [12].

2.4.2.3. İyon Değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [12].

2.4.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir.

2.4.3.1. Aerobik Yöntem

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır.

Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki bir çok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir. Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [25]. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir [26]. Atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama %10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiği belirtilmiş ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliği vurgulanmıştır [27]. Ancak bazik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur [28]. 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, manganaze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir [12,29]. 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 [30].

2.4.3.2. Anaerobik Yöntem

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, karbon dioksit 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 gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı kırılmaktadır. 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 [12]. Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır. Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleşebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOI giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir [31,32]. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOI'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 halkasının açılması ve hidroksilasyonla 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 [33].

2.4.3.3. Biyosorpsiyon

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 [12].

2.5. Boyar Maddeler

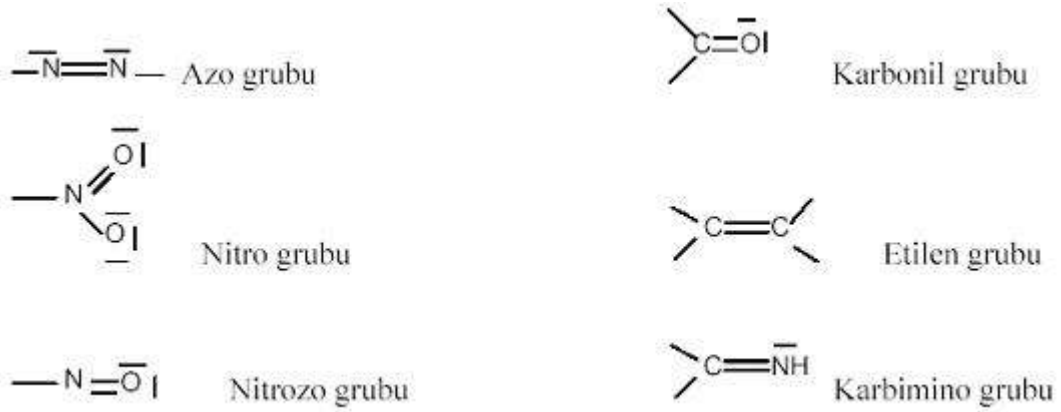
Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki (400-700 nm) ışığı kısmen ya da tamamen soğurma yeteneği olan maddelerdir. Renklendiriciler boyarmaddeler ve pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Bu terimler arasındaki fark çok kesin olmayıp, pigmentler bazen boyarmaddelerin bir grubu olarak da kabul edilmektedir. İdeal pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir. Pigment partikülleri, substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler ise, tekstil materyalleri, deri, kağıt, saç gibi çeşitli substratlara tamamen ya da kısmen çözündüğü bir sıvı içinde uygulanır. Pigmentlerin aksine, boyarmaddelerin kullanıldıkları substratlara karşı özel bir ilgilerinin olması gereklidir.

2.5.1. Boyar Maddelerin Özellikleri

Piyasada bulunan boyarmaddeler ekseriye bir tek bileşikten ibaret değildirler. Belli bir renk tonunun sağlanabilmesi için çeşitli nüanstaki boyarmaddeler karıştırılarak elde edilir.

Boyarmaddelere ekseriye bir yardımcı madde ilave edilir. Boyarmaddelerin üretimleri sırasında her zaman aynı kuvvette renk elde edilemez. Boyarmaddelerin renk koyuluğuna göre, içine az veya çok ayar maddesi ilave edilir. Yardımcı madde olarak sodyum klorür, sodyum sülfat, dekstrin gibi maddeler kullanılır. Bazı boyarmaddelerin dayanıklılıkları az olduğu için bunlara sağlamlaştırıcı stabilizatör ilave edilerek piyasaya sürülür. Bunların dışında piyasadaki birçok boyarmaddenin içerisinde, eldeleri sırasında meydana gelmiş yan ürünler de bulunur [4].

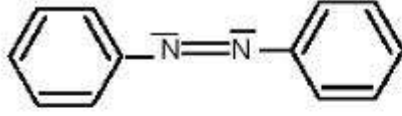
Bugün kullanılan sentetik boyaların çoğunda, çift bağ içeren molekül olarak aromatik halkalar (benzen, naftalin, antrasen gibi) bulunmaktadır. Bu aromatik çekirdekler, tek başlarına renksiz (beyaz) olarak görülürler, çünkü bunlar morötesi ışımalarını (enerji bakımından zengin ışınlar) absorbe ederek aktifleşirler ki bunu da insan gözü fark edemez [4].



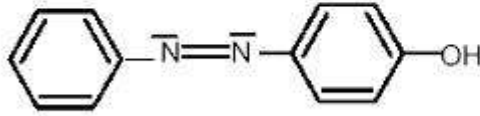
Şekil 2.3. Bazı kromofor grubu örnekleri

Kromofor grup içeren aromatik halkalı sistemlere kromojen denir. Kromojenler renkli bileşiklerdir. Fakat ekseriye bunların renkleri soluk ve sarıdır. Kromojene oksokrom denilen elektron verebilen birincil substitüentlerin bağlanmasıyla, mezomeri imkanları artar, kolaylaşır. Yani elektronların

aktifleşmesi daha az bir enerjiyle olabileceği için daha uzun dalga boylu ışınlar absorbe edilir, dolayısıyla kırmızı , mavi, yeşil renkler meydana gelir.



Azobenzen (kromoför) açık renkli



p- hidroksiazobenzen (kromojen-oksokrom substituent) koyu renkli

Şekil 2.4. Bazı kromofor grubu örnekleri

Belli grupların moleküle bağlanması suretiyle aromatik halkaların morötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu görünür spektrum bölgesine kaydırılabilir. Bu şekilde etki gösteren gruplara kromofor (renk meydana getirici) gruplar denir. Kromofor grupların hepsi, çift bağlar içeren gruplardır.

Oksokrom substitüent olarak hidroksil (-OH) ve amin grupları (-NH₂, -NHR) önemlidir, sülfö (-SO₃H) ve karboksil (-COOH) grupları da belli ölçüde bunlar arasında sayılabilir. Oksokrom gruplarının renk koyulaştırıcı etkilerinin yanında, önemli bir görevleri de renkli maddenin tekstil liflerine afinite kazanmasını sağlamalarıdır. Yani renkli madde boyarmadde karakteri kazanmaktadır [4].

2.5.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinon, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır [34].

Bu sınıflandırmada esas olarak boyarmadde molekülünün yapısı kabul edilmektedir. Ya içeren kromofor grubunun cinsine (azo boyarmaddeleri, nitro boyarmaddeleri gibi) veya molekül iskeletinin belli bir madde sınıfına ait oluşuna göre (antrokinon boyarmaddeleri, trifenilmetan boyarmaddeleri gibi) boyarmaddeler ayrı ayrı gruplara ayrılırlar. Buna göre aşağıda boyarmadde gruplarından bahsedilir [4].

Tablo 2.1 Boyar Maddelerin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılması

Azo Boyarmaddeleri	Kükürt Boyarmaddeleri
Difenil metan Boyarmaddeleri	Tiazol Boyarmaddeleri
Trifenil metan Boyarmaddeleri	Nitro Boyarmaddeleri
Antrakinon Boyarmaddeleri	Nitroso Boyarmaddeleri
İndigoid Boyarmaddeleri	Kinolin Boyarmaddeleri
İndigosoller	Akridin Boyarmaddeleri
Kinonimin Boyarmaddeleri	Siyanin Boyarmaddeleri
Ftalosiyenin Boyarmaddeleri	

2.5.2.1. Azo Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

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

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

2.5.2.1.1 Azo Bileşiklerinin Asit-Baz Özellikleri

Azo bileşiklerinin asit-baz özelliği göstermeleri boyarmadde olarak kullanımlarında çok önemlidir. Konjuge asit ve bazların varlığı renkte değişmeye neden olmaktadır. Bu değişim pH indikatörü olarak kullanımda yararlıdır, ancak elyaf boyamada istenmeyen bir durumdur.

2.5.2.2 Reaktif Boyar Maddeler ve Özellikleri

Reaktif boyaların başlangıç tarihi 1950 yılları olmasına karşın, geniş şekilde tüketimi 1970'lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyalar, difüzyon sistemine göre çalışan direkt boyarın aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Işık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyar maddelerden daha düşük, direkt boyalardan daha üstündür. Küp boyar maddelerin renk gamı dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyar maddelerin tüketimi devamlı artmaktadır. Boyar maddenin kromofor gövdesini, selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir [36].

İlımlı koşullarda çalışabilme ve parlak bir renk sağlama gibi avantajlarına bağlı olarak reaktif boyalar kullanımı en yaygın olan boyalardır. Reaktif boyalarda pek çoğu uygulama sırasında hidrolize uğradığından (örneğin selüloz ipliklerine), reaktif boyar maddelerden bazıları hidroliz reaksiyonu ile yarışarak inaktif duruma getirilirler. Bu sonuçlar sudaki sabit olmayan hidrolize boyar maddelerde geçerlidir ve fabrika çıkış atıksularındaki zengin kabul edilemeyen seviyelerini üretir (başlangıç boyanın %10-50'si). Aynı zamanda, reaktif boyalar kimyasal olarak kararludur ve bu yüzden geleneksel arıtma işlemleri ile arıtma yetersiz kalır [37].

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

Tablo 2.2. Reaktif Gruplarına Göre Dünyadaki Bazı Reaktif Boyar Madde Üreticileri[36].

BOYA REAKTİF GRUPLARI	TİCARİ İSMİ	BOYA ÜRETİCİLERİ
DICHLOROTRIAZINE (DCT)	PROCION MX BASILEN M	BASF BASF
MONOCHLOROTRIAZINE (MCT)	CIBACRON CIBACRON E PROCION H,HE,SP	CIBA-GEIGY CIBA-GEIGY BASF BASF CLARIANT
SULFATOETHYL-SULFANE(VS)	REMAZOL SUMUFIX RIFAZOL	DYSTAR SUMITOMO ITOCHU
TRICHLOROPYR/MIDINE (TCP)	CIBACRON T-E DRIMAREN X	CIBA-GEIGY CLARIANT
DICHLOROQUINOXALINE (DCQ)	LEVAFIX E	DYSTAR
DIFLUOROCHLOROPYRIMIDINE(DFCP)	LEVAFIX E-A DRIMAREN K	DYSTAR CLARIANT
MONOFLOROTRIAZINE (MFT)	CIBACRON F LEVAFIX E-N	CIBA-GEIGY DYSTAR
FLOROCHLOROMETHYL PYRIMIDINE	LEVAFIX PN	DYSTAR
MONOCHLOROTRIAZINE/ b-SULFATOETHYL SULFONE	SUMUFIX SUPRA REMAZOL SN	SUMITOMO DYSTAR ITOCHU

Reaktif tekstil boyaları boyama işlemlerinde çok fazla ve yaygın bir şekilde kullanılan boyalardır. Bu boyalar genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden ibarettir [36].

Reaktif tekstil boyalarında en fazla kullanılan Remazol tekstil boyaları olarak piyasada bulunan DYSTAR firması tarafından üretilen boyalardır. Bu boyalar; kovalent bağ, parlak renk tonları, yüksek düzeyde renk kalıcılığı, boyama prosesinin basitliği, selülozik veya lifli maddelere boyanmasında çok yaygın bir şekilde kullanımı gibi özelliklere sahiptir [36]. Çeşitli Remazol tekstil boyaları ve özellikleri tablo 2.3’de gösterilmektedir [36].

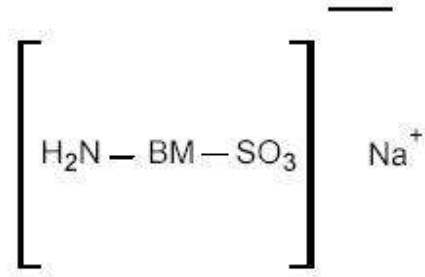
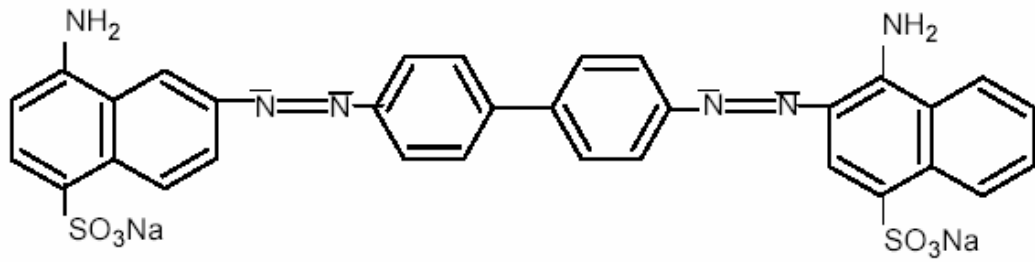
Tablo 2.3. Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Remazol Reaktif Tekstil Boyaları

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 GVVF	-	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 Yellowv GL	-	VS	-
Remazol Brilliant Yellowv 4GL	Yellowv 160	VS	Azo
Remazol Golden Yellowv RNL	Orange 107	VS	Azo
Remazol Yellowv GR	Yellowv 15	VS	-
Remazol Yellowv GN	-	VS+VS	-
Remazol Yellowv 3RS	Yellowv 176	MCT+VS	-
Remazol Brilliant Green GB	-	VS	-

2.5.3. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

2.5.3.1. Direkt Boyar Maddeler

Bottiger tarafından 1884 yılında keşfedilen Kongo Kırmızısı (C.I. Direkt Red 28, 22120) bu sınıfın ilk üyesidir.



Şekil 2.5. Kongo Kırmızısı Boyar Maddesinin Kimyasal Yapısı

Kongo kırmızısı ve bu sınıfın diğer üyeleri selülozik lifleri ön mordanlamasız boyarlar. Doğrudan doğruya boyadıkları içinde bunlara direkt boyarmaddeler denir. Bu sınıf boyarmaddeler keşfedilmeden önce bilinen boyarmaddelerin hepsi selülozik materyali alüminyum veya demir tuzları ya da buların karışımıyla mordanlandıktan sonra boyarlardı. Direkt boyarmaddelerde mordanlamaya gerek duyulmamasının sebebi bunların

liflere karşı “substantivite”lerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle bu sınıfa substantif boyarmaddeler de denir. Substantivite, boyarmaddelerin lifler tarafından absorblanma yeteneği ve absorblanan boyarmaddenin liflerden ayrılması için gösterilen direnç olarak tanımlanabilir.

Direkt boyarmaddeler suda çözünen boyarmaddelerdir. Çözünürlük, molekülde bulunan sülfon ($-\text{SO}_3\text{H}$) grubu, bazen de karboksil grubu ($-\text{COOH}$) ile sağlanır. Bu gruplar moleküle anyonik karakter kazandırır. Ancak bu gruplar birlikte ($-\text{NH}_2$) amino grupları da varsa zwitter iyon karakterine sahip olurlar. Ancak boyama işlemi genelde bazik veya nötral ortamda yapıldığından boyarmadde boya banyosunda anyonik durumdadır.

Boyarmaddeler protein liflerine boyarmaddeler daha çok elektrostatik çekme kuvvetleriyle bağlandıkları halde selüloz liflerinde bu şekilde bağlar istisnai durumlarda oluşur (örneğin, amin ipliği veya selüloz lifleri tannin ile mordanlanırsa küp, kükürt boyarmaddeleri). Bu ayrıcalıklar dışında selüloz liflerine direkt boyarmaddelerin bağlanması (elyaf/boyarmadde bağı) adsorbsiyon olayına dayanır. Adsorbsiyonu sağlayan dipol, van der Waals kuvvetleri ve hidrojen köprüleridir. Bu kuvvetler bilhassa düz yapılı, uzun ve konjuge çift bağ içeren moleküllerde fazladır [4].

2.5.3.2. Küp Boyarmaddeler

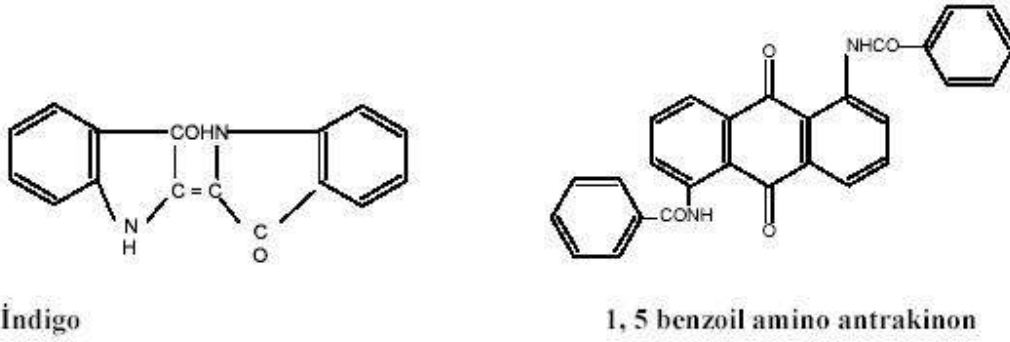
(Almanca ticari ismi = Indanthren Boyarmaddeler)

Küp boyarmaddelerinin doğal kaynaklı olanları çok eskiden beri bilinmektedir (Örneğin, Hindistan'da yetişen indigofera'dan ve Doğu Akdeniz sahillerinde bulunan bir salyangozdan elde edilen boyarmaddeler gibi).

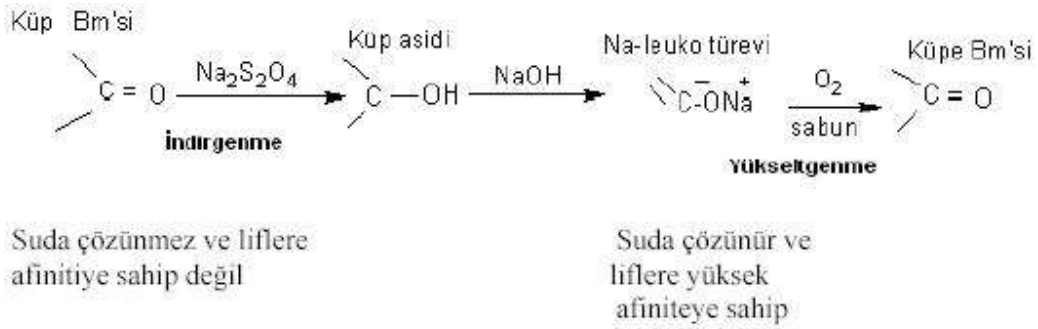
Sentetik indigonun sentezi ilk olarak 1879'da Adolf Won Bayer tarafından gerçekleştirildi ve 1879 yılında piyasaya sunuldu.

Küp boyarmaddeleri suda çözünmeyen iki veya daha fazla karbonil grubu içeren

polisiklik, aromatik bileşiklerdir. Kimyasal yapıları bakımından indigoid ve antrakinoid olmak üzere iki gruba ayrılırlar.



Şekil 2.6 Küp Boyar Madde Örnekleri

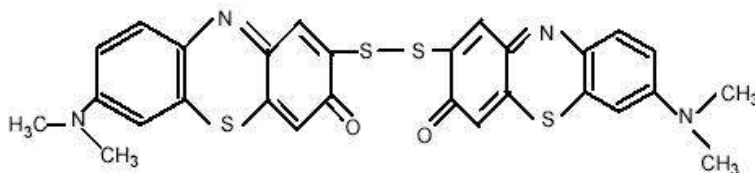


Loyko (Leuko) = Beyaz (Yunanca) anlamında Indigo boyarmaddesinin renksiz indirgenmiş halinden dolayı bu ad verilmiştir [4].

2.5.3.3. Kükürt Boyarmaddeler

Kükürt boyarmaddeleri terimi boyarmadde grubunun bir taraftan sentez yöntemini diğer taraftan da uygulama yöntemini ifade etmektedir. Bu sınıf boyarmaddeler suda çözünmeyen, bazı organik bileşiklerle kükürtün eritilmesiyle oluşan, molekülünde kükürt bağları içeren

yüksek moleküllü birçoğunun konstitüsyonları da genelde kesin bilinmeyen organik bileşiklerdir. Şematik olarak Bm-S-S-Bm şeklinde gösterilebilir [4].



Şekil 2.7. Kükürt Boyarmadde Örneği

Tablo 2.4. Kükürt Boyar Madde Çeşitleri

	Suda çözünürlük	Substantivite	Özellikleri
Normal kükürt boyarmaddeleri	Çözünmez	Değişken, genelde orta	-
Leuko-kükürt boyarmaddeleri	Çözünür	Substantif	Üretici tarafından Na_2S , NaHS veya Na -sülfoksilat ile indirgenmiştir.
Tiyosülfonik asit türevleri (buntesalz türevleri)	Çözünür	Substantif değil	Kullanım sırasında Na_2S veya NaHS ile substantif hale dönüştürülür

2.5.3.4. Asit Boyarmaddeler

Asit boyarmaddeleri yapıları bakımından genelde azo, antrakınon ve trifenil metan boyarmadde gruplarından meydana gelmektedir. Bu boyarmaddeler yün liflerine olan afiniteleri bakımından büyük farklılıklar gösterdikleri için genelde bunlar üç grupta incelenirler [4].

2.5.3.4.1. Kuvveli Asidik Ortamda Boyayan Boyarmaddeler (Düzgün Boyayan Asit Boyarmaddeleri)

Bu gruptaki boyarmaddeler yapıları bakımından genelde monoazo ve antrakınon sınıfına dahildirler. Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya Karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu

içerirler. Genellikle protein elyaf, yün, ipek, poliamid (naylon) ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır [4].

2.5.3.4.2. Orta Kuvvette Asidik Ortamda Boyayan Asit Boyarmaddeler

Bu gruptaki boyarmaddeler yapıları bakımından disazo boyarmaddeleri sınıfına dahildirler [4].

2.5.3.4.3. Zayıf Asidik Ortamda Boyayan Boyarmaddeler (Dinkleme Boyarmaddeleri)

Bu boyarmaddeler; yün liflerine yalnız elektrostatik çekim kuvvetleriyle değil aynı zamanda. Van der Waals kuvvetleri, H-köprüleri gibi başka kuvvetlerle de bağlanırlar. Bunlarla düzgün bir boyama elde etmek zor olduğundan kumaş ve şapkalık keçelerin boyanmasında kullanılmaları pek tavsiye edilmez [4].

2.5.3.5. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde bulunan boyar madde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf boyar madde tuzunu oluştururlar. Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyar maddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar, çünkü reaktif boyar maddelerle pamuk üzerinde çok parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklıları iyi olduğundan "orlon" boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve 80 - 90°C'de boyama yapılır [38].

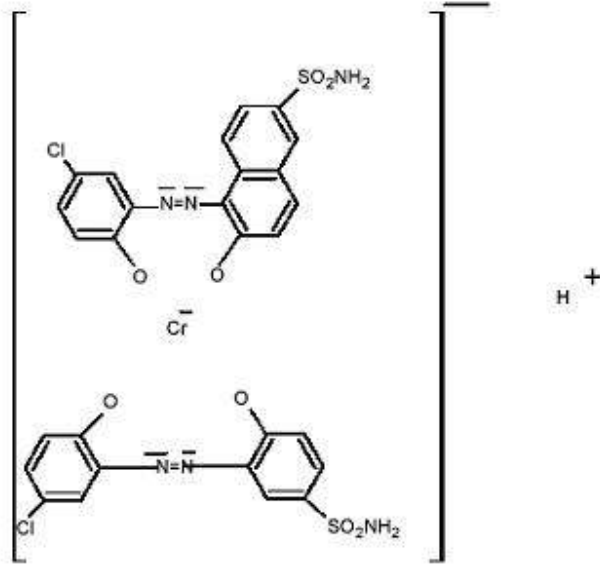
2.5.3.6. Sülfür Boyar Maddeler

Sülfür boyar maddeler amino ve nitro gurupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100°C'de) kullanılırlar [38].

2.5.3.7. Metal Kompleks Boyarmaddeleri

Bunlar da hazır kompleks halinde satılan ve suda çözünen boyarmaddelerdir. Yalnız bunlarda 1 metal iyonu 2 boyarmadde molekülü ile kompleks meydana getirmektedir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [39].

Şekil 2.8'de bir metal kompleks boyar maddesine örnek gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Metal Kompleks Boyar Maddesi Örneği

2.5.3.8. Mordan Boyar Maddeler

Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel guruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu yöntemle boyayan boyarmaddelerin bir kısmı antrakininon-mordan (alizarin) boyarmadde tipindedir ve yalnız mordanlanmış yün lifini boyayabilirler. Bunun yanında bazı asidik boyarmaddelerle de bu yöntemle boyama yapılır. Fakat bu gün kaybetmiş bir boyama şeklidir. Materyalin tutumu fazla sertleşir [4].

2.5.3.9. Dispers Boyar Maddeler

Dispersiyon boyarmaddeler tüm sentetik ve asetat ipeğini boyarlar. Dispers boyarmaddeler yapılarında suda çözündürücü grup içermezler. Dispers boyarmaddelerin moleküllerinde -OH, -NH₂, -SO₂ -NH₂ gibi polar gruplar bulunur. Bu gruplar sayesinde boyarmadde molekülü çok az sayıda da olsa suda bir miktar çözünebilir. Dispers

boyarmaddeleri %60 azo yapısındadır. Bunların %50'si monoazo, %10'u disazo şeklindedir. Geri kalan %25 'i karbonil grubu boyarmadde yapısında olup antrokinon sınıfındadır. Geri kalan %15'i ise diğer kimyasal yapılardandır. Dispersiyon boyarmadde su ile ilişkisi az olan yani hidrofob lifleri boyarlar [4].



Şekil 2.9 Dispers Boyar Madde

3. İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ

Tekstil boyama ve bitim işlerinden kaynaklanan atıksuların içindeki kalıcı ve toksik endüstriyel kirleticilerle kirlilik yükünün azaltılmasında ileri oksidasyon prosesleri 20 yılı aşkın süredir başarı ile uygulanmaktadır [40], [41]. İleri oksidasyon prosesleri (Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$), Fenton-benzeri ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ile homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularından renk, KOI ve TOK gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [42,43]. En çok bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri ozonlama, ozon-UV ya da ozon- H_2O_2 kombinasyonu, Fenton, Foto-Fenton prosesi (Homojen AOP's) ve TiO_2 -fotokatalizi gibi heterojen ileri oksidasyon prosesleri olup her birinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları vardır [44,45]. İleri oksidasyon prosesleri, yeterli miktarda serbest radikaller oluşturan (başlıca $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{OH}$) ve su ve atıksu arıtımında uygulanan etkin yöntemlerdir [46]. Hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) sulu ortamda organik ve inorganik maddelerle reaksiyona giren oldukça agresif, reaktif ve güçlü bir oksidanttır [44, 47] Bu radikaller UV radyasyonunun ozon ve H_2O_2 ile olan kombinasyonu ve foto kataliz reaksiyonları ile kompakt bir formda oluşmaktadır [48].

Atıksu arıtımında kullanılan oksidant ve kirlilik problemlerini çözmek için yararlı niteliğe sahip etkisinden dolayı az seçicikle karakterize edilirler. Ayrıca belirli arıtma gereksinimlerine daha uygun olmasına bu şekilde izin veren $\bullet\text{OH}$ radikalleri üretimi için farklı olası yöntemleri sundukları gerçekte ileri oksidasyon prosesleri(AOP)'nin değişkenliği artmaktadır [49]. İleri oksidasyon prosesleri aşağıdaki tabloda sunulmaktadır.

Tablo 3.1. İleri Oksidasyon Prosesleri [49]

Oksidasyon Prosesleri	Açıklamalar
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$	Fenton-benzeri
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3})$	Foto Yardımcı Fenton
$(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}\text{-oksalat})$	
$\text{Mn}^{+2}/\text{Oksalik Asit}/\text{Ozon}$	
$\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{O}_2$	Fotokataliz
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
O_3/UV	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

Fotokatalitik oksidasyon; AOP proseslerindendir. Bu proses ana hatları ile şöyle açıklanabilir:

Fotonlar katalitik reaksiyonda karıştırıldığı zaman, sistem fotokatalitiklerden birisi haline gelir. Katalizör hem zeminin substratı hem uyarılmış durum veya ilk foto ürün ile birbirini etkileyerek foto reaksiyonu hızlandırabilir. Henüz ticari olarak geçerli olmamasına rağmen, fotokatalitik proses akarsudaki atıklarda çözünmüş organikler ve bakteriyel cisimlerin yıkımı geleneksel su arıtma metodlarına alternatif sağlar. Proses ultraviyole ışık ve oksidant çalıştırarak homojen veya hava yarı iletken partiküller (fotokatalizör) ve ultraviyole radyasyon kullanarak heterojen olabilir [50].

Kataliz (qv), bir maddeyle (katalizör) hızlandırılan prosesi, başka bir deyişle her katalitik döngünün sonunda tam olarak yenilenmiş katalizör ve kinetik olarak yavaş fakat termodinamik olarak tercih edilen bir prosesi ifade eder[49].

Fotonlar proste karıştırıldığı zaman fotokataliz; bazı özel veya spesifik mekanizmaları içermeksizin bir katalizör varlığıyla fotoreaksiyonun boşluğunun hızlandırılması olarak tanımlanır. Katalizör ilk olarak fotoreaksiyonun mekanizmasına dayanan ilk olarak foto ürünlerle hem onun uyarılmış durumunda veya durgun durumunda hemde bir substratla birbirini etkileyerek fotoreaksiyonu hızlandırabilir [52]. Yine de, tanımlanamayan terim fotokataliz ışık ve bazı maddeleri belirtmek için genel bir etikettir, katalizör ve başlatıcılar bir reaksiyonun varoluşu için gereklidir [53,54].

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

3.1. Homojen Fotokataliz

Organik kirleticilerden atık suyun çıkarılması ozon (qv) veya hidrojen peroksit (qv) gibi bazı yükseltgenlerin kullanımı çözünmüş karbonlu türlerin yanması için bazı

oksidatif (yükseltgenme) prosesleri gerektirir. Fakat bu önemlidir ki, yükseltgenme prosesi kirleticilerin toplam yıkımına liderlik eder. O_3 , H_2O_2 , TiO_2 veya diğerleri gibi bir yükseltgen ve benzer ışık çiftleri organik karbonun CO_2 ' e mineralizasyonuna izin verir [55,56]. Bu AOPsler (ileri oksidasyon prosesleri) veya fotolizle üretilmiş bazı organik radikal türleri hatasız olarak içerir. Sonuç olarak moleküler oksijen alanla peroksil radikal ve peroksitleri yakalama mineralizasyonu tamamlamak için onların yoludur.

H_2O_2 / UV sistemi O_3 /UV den UV ışığı kullanımında daha az etkilidir. Fakat O_3 /UV ışık enerjisi kullanımında daha etkili olmasına rağmen, miktar olarak H_2O_2 verimi fotoliz olmuş $\bullet OH$ radikali ozon veriminin sadece 5%'i dir [57,58]. Organik substratlar içeren çözeltide UV ışığı absorbuna benzer olarak, H_2O_2 etkisiz hale gelmedikçe büyük konsantrasyonlar kullanılır. $\bullet OH$ 'ın yapısı O_3/HO_2^- için ortalama asidikten bazda daha etkilidir ($pH > 7$). Bu bulgu organiklerin oksidasyonu ve $\bullet OH$ radikalinin üretimi için $pH > 7$ olan O_3/H_2O_2 /karanlıkla eşitlik gerektirir. $pH > 7$ de $\bullet OH$ radikalinin üretimi için O_3 /UV kullanımının O_3/H_2O_2 /karanlıktan üstünlüğü yoktur [59]. Bazı sulu çözeltide sık sık rastlanan dez avantaj çoğu zaman pH ' a bağlı HCO_3^- ve/veya CO_3^{2-} varlığına rastlanmasıdır. CO_3^{2-} , CO_3^- üretimine bakıldığında 2 ye 3 büyüklüğünde daha iyi bir temizleyicidir.

Böylece çözeltiler pH 6'nın altında tercih edilir. Burada CO_3^{2-} ve $\bullet OH$ radikalleri birlikte çalışır, daha sonra radikal yükseltgen türler için baskındır.

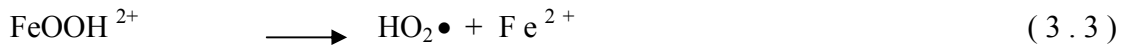
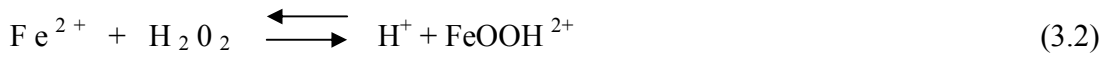
Homojen fazda daha etkili $\bullet OH$ radikal üretim sistemi H_2O_2 /UV dir, ki bunun quantum verimi, ϕ_{254} de 0,50 dir [60,61]. Fakat yüksek oranda $\bullet OH$ radikal üretimi gereği oksitleyici türlerde okside olmuş organik substratların kısa bekleme zamanının olduğu yüksek akış oranlı rektörlerde bazı dezavantajlar vardır [59]. $\bullet OH$ radikalinin yapısı H_2O_2 /UV, pH ve sıcaklıktan bağımsızdır fakat bunun pratik olarak etkisi atık sudaki karbonatların miktarının varlığına ve pH ' a bağlıdır [50].

3.1.1. Fenton Prosesleri

Fenton reaktifinin fenol ve herbisitler gibi atıksu içindeki toksik bileşikler yok edebileceği kanıtlandı. Fenton reaktifi ile $\text{OH}\bullet$ radikallerinin üretimi Fe^{2+} tuzlarına H_2O_2 'nin eklenmesiyle meydana gelir [49].



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



redüksiyonu ile sonuçlanabilir. Bu şartlarda demir gerçek katalizör gibi düşünülebilir[49].

3.1.2. Foto Yardımcı Fenton Prosesleri

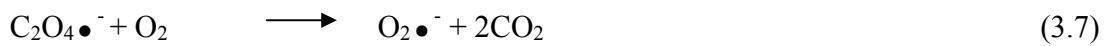
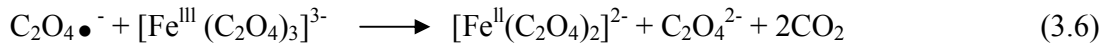
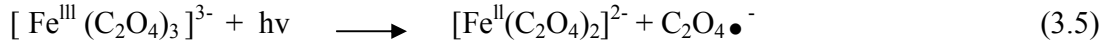
Fenton – Fenton benzeri reaktifler ile organik kirleticilerin degradasyon oranı UV–VIS ışıqla aydınlatma ile kuvvetli bir şekilde hızlanmaktadır. Bu, 300nm'den daha yüksek dalga boyu değerlerinde UV–VIS ışık aydınlatması, ile avantajlı olan Fenton prosesinin çoğalmasındır. Bu şartlarda, Fe^{3+} komplekslerinin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



ve H_2O_2 'nin varlığından dolayı Fenton reaksiyonlarının meydana gelmesine olanak tanır. Araştırmacılar tarafından bu proseslere pek çok çalışma ayrılmasına rağmen endüstriyel uygulamalarında yetersiz göstergeler bulunmaktadır. Fenton prosesleri uygulaması sıkı pH kontrolü gerektirir ve çamurlarla ilgili boşaltma problemleri oluşturabilir [49].

3.1.3. UV/ Fe^{3+} - Oksalat/ H_2O_2

Işıkla yardımcı Fenton proseslerinin çok yakınlarda organik kirleticilerin azaltılması için Foto – Fenton'dan daha etkili olabildiği ispatlanan UV-VIS/Demiroksalat/ H_2O_2 sistemidir [49].



Demiroksalat, Fe^{3+} – polikarboksilat komplekslerinin eski ve en iyi bilinen örneğidir. Asidik çözelti içinde demiroksalatın ışıması karbondioksit ve demir iyonları, serbest Fe^{2+} veya Fenton reaktifinin sürekli bir kaynağını sağlayan H_2O_2 'li bileşik içindeki oksalatlar ile kompleksleşmiş demir iyonlarını üretir. Ali Safarzadeh bildirmektedir ki, seçilmiş atıksuyun aynı hacmi arıtma için gerekli enerji Foto – Fenton sistemine göre gerekli enerjinin yaklaşık %20'sidir. Diğer proseslere göre bu prosesin yüksek verimi karşılaştırmalı olarak şu gerçeklere bağlanmaktadır:

- Demiroksalatın böyle UV–VIS radyasyonu daha etkili bir şekilde kullanırken dalga boylarının geniş aralığı (200 – 400nm) üzerinde absorbe eder.
- Işıma alanı üzerinde Fe^{2+} teşekkülünün kuantum verimi 1.0 – 1.2'dir, oysa Foto – Fenton prosesi ile Fe^{2+} 'nin ışıması 313 nm'de 0.14'den 360nm'de 0.017'ye kadar azalır [49].
- Verimdeki büyük farklılık H_2O_2 gibi aynı UV aralığında kuvvetli bir şekilde absorbe edildiği birinci oksidasyon safhasında hidroksi türevlerini üreten aromatik kirleticileri ve esas moleküllerin çok yavaş oranda yok edilmesine yol açan Fe^{3+} içeren atıksularla görülmektedir [49].

3.1.4. Ozon Su Sistemi

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ve O_3/UV proseslerine dayandırılması üzerine temel kimyayı örneklendirmek için sulu alkali çözeltilerde ozon kimyasına bir referans gerekli olmaktadır. Bu tartışma kapsamlı bir şekilde oldu ve alkali çözeltiler içerisindeki ozonun kısa ömrünü kimyasal açıklama girişiminde Hoigné ve yardımcıları tarafından [52] başarılı bir şekilde çalışıldı. Hoigné, sulu çözeltideki ozon ayrışmasının $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin teşekkülünden dolayı geliştiğini gösterdi. Reaksiyon mekanizmasındaki OH^- iyonu deklanjör (başlatıcı) rolüne sahiptir [49].



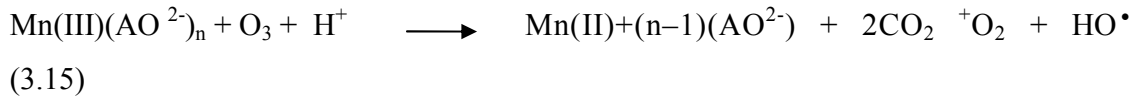


Ayrıca sulu çözeltide mekanizma ozon ayrışması süresince oluştuğu için H_2O_2 ile sarf edilmiş rolü açıklamaktadır. Bu nedenle ozonlu sulu çözeltiye hidrojen peroksit eklenmesinin $\text{OH}^{\bullet}$ radikalleri ile birlikte O_3 'ün ayrışmasını artıracığı aşıkardır. Ozonun ayrışma mekanizmasında aktif türler konsantrasyonun pH'a kesin olarak bağlı olduğu bileşik baz HO_2^- olduğu için pH'ın etkisi de bellidir. pH artışı ve sulu ozonlu çözeltiye H_2O_2 'nin eklenmesi bu şekilde $\text{OH}^{\bullet}$ radikalleri üretiminin daha yüksek oranları ile ve radikal zincir ayrışma prosesinde $\text{OH}^{\bullet}$ radikallerinin daha yüksek kararlı – hal konsantrasyonlarının elde edilmesi ile sonuçlanabilir [49].

Sadece H_2O_2 dozaj sistemini ilave etmek gerekli olduğu için bir tek O_3 kullanılmasını kabul eden $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ prosesinin kullanılmasının önemli değişiklikler içermeyeceği söylenmelidir [49].

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

$\text{HO}^{\bullet}$ üretecek ozonun ayrışmasını artırmak için Mn^{2+} /oksalik asit sistemi uygun bir şekilde kullanılabilir. Oksalik asitten katalizleşmiş Mn^{2+} ozonlama pH>4.0'da Mn(III) – dioksalat ve Mn(III) – trioksalatın oluştuğu radikal mekanizmaya göre geliştiği gösterildi. Bu şartlarda tahminen oksidasyon prosesi



manganes kompleksleri ve ozon arasında reaksiyonun bir sonucu olarak $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin teşekkülünden dolayı devam eder. Sistemin priazin ve pridin gibi ateşe dayanıklı kirleticilerin azaltımı için etkisi olduğu kanıtlandı [49].

3.1.6. H_2O_2 Fotolizi

Bu proses 280 nm'den daha küçük dalga boylarına sahip UV ışığı ile birlikte H_2O_2 içeren kirletici solüsyonunun ışımasından etkilenmektedir. Bu, H_2O_2 'nin homolitik ayrılmasına neden olur [49].



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



kuantum verimi 1 olur [49].

Bu prosesin önemli dezavantajı sadece 254nm'de $18.6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan H_2O_2 'nin küçük molar söndürme katsayısından dolayıdır, bu nedenle sadece gelen ışığın nispi küçük fraksiyonu organik ürünlerin özellikle iç filtreler gibi davranacağı durumlarda kullanılmaktadır. Sulu H_2O_2 'nin fotoliz oranı pH'a bağlı olarak ve daha alkali şartlarda kullanıldığı zaman artacağı bulundu. Bu, aslında 254 nm'de $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olan HO_2^- peroksit anyonunun daha yüksek molar absorpsiyon katsayısından dolayı olabilir [49].

3.1.7. O₃/UV

O₃/UV prosesi etkili oksidasyon ve su içinde toksik ve ateşe dayanıklı organiklerin yok edilmesi için ileri su arıtım metodudur. Aslında böyle heterojen ortam için uygun bir reaktör içinde ozonla doymuş sulu sistemler 254 nm'de UV ışığı ile ışıma yapar. 254 nm'de O₃'ün söndürme katsayısı H₂O₂'den 3600 M⁻¹ cm⁻¹ çok daha yüksektir. OH• radikalleri farklı reaksiyon yollarından geçerek üretildiğinden O₃/UV oksidasyon prosesi diğerlerinden daha komplekstir [49].



Bu şartlar altında sistemin hem O₃/ H₂O₂ hem H₂O₂/UV sistemlerinin kimyasal davranışına sahip olduğu aşıkardır. Fotokimyasal bakış açısından ozonun absorpsiyon spektrumu H₂O₂'den çok daha yüksek bir absorpsiyon kesiti sağlamaktadır ve örneğin aromatikler daha şüpheli olmasından iç filtre etkileri sağlamaktadır [49].

3.2. Heterojen Fotokataliz

3.2.1. Heterojen Fotokatalizin Prensipleri

Titanyum dioksit (TiO_2) ,Çinko Oksit (ZnO) veya kadmium sülfür (CdS) gibi yarı iletken bir foto katalizörün aydınlanmasına dayanan bir teknolojidir. Yarı iletken malzemeler bunların metalleri ve yalıtkanları arasında elektrik iletkenlik özelliklerine sahiptir ve iletim bandı ve dolgun denge bandı arasında dar enerji yarıklarına sahiptir.

Katalizör/çözelti arayüzünde elektron-boşluk eşlemesi fotojenerasyonu yapmak için özel bir formda yarı iletken bir katalizör kullanır. Bu fotojenere edilen taşıyıcılar indirgenebilir ve oksitlenebilir kirleticileri daha zararsız ürünlere dönüştürebilir yada onları katalizör yüzeyinde hareketsizleştirebilir. Fotokatalitik sistem, yarı iletken bir elektrodun ışınlanmasının neden olduğu elektrokimyasal işlemlerin olduğu yerde, fotoelektrokimyasal (PEC) olgunun bir alt kümesidir [62].

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 [63].

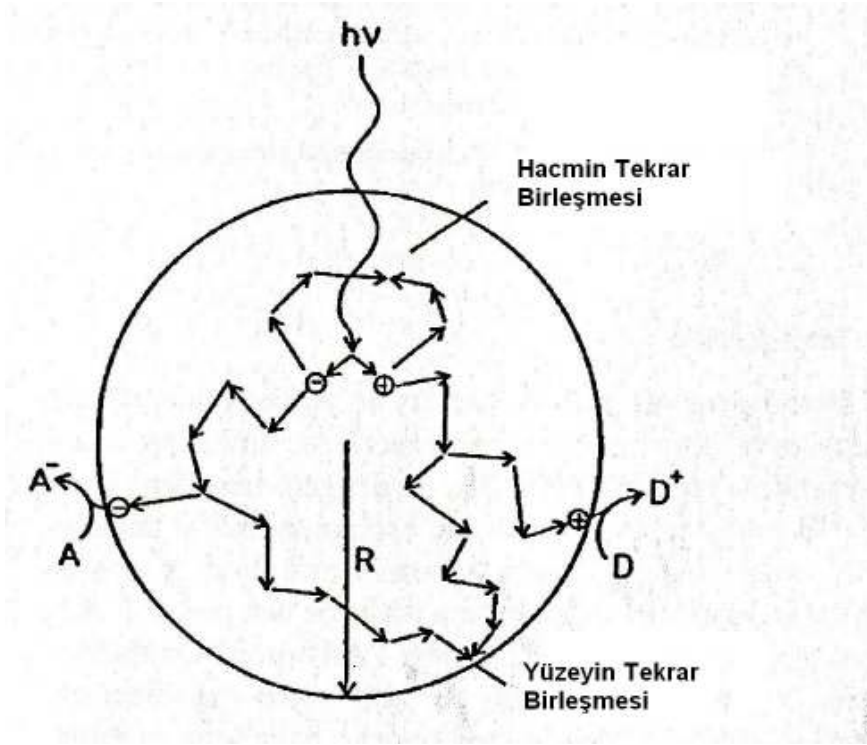
Chalcogenide tipli yarı iletken katalizör (SC) (oksitler- TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ,...- veya sülfürler- CdS , ZnS ,...-) enerjinin eşit veya band-delik enerjilerinden E_G ($h\nu \geq E_G$) daha büyük olan fotonlarla birlikte aydınlatıldığı zaman bu fotonların absorpsiyonu ve iletim bandında serbest fotoelektronlarla ve değerlik bandında ısı deliklerine ayrıldığı elektron - delik çiftlerinin hacminde oluşumu vardır. Eş zamanlı olarak akışkan bir faz (gaz veya sıvı) varlığında spontane adsorpsiyon meydana gelir ve herbiri adsorbantın redoks potansiyele (veya enerji seviyesine) göre elektron transferi alıcı moleküllere doğru ilerler, oysa pozitif ısı delikler verici moleküllere iletilir (aslında delik transferi katıda vericiden bir elektronun ayrılmasına benzer) [63].



Sonradan oluşan her bir iyon ara ürünleri ve final ürünlerini oluşturmak için reaksiyona girer. Reaksiyonların bir sonucu olarak katalizörün fotonik uyarılması tüm katalitik sistemin aktivasyonunun başlangıç aşaması olarak görünür. O yüzden etkili foton bir reaktif gibi ve foton akışı özel akışkan faz, elektromagnetik faz gibi düşünülmesi zorunludur. Foton enerjisi reaktiflere değil katalizörün absorpsiyonuna uyarlanır. Prosesin aktivasyonu katı ile uyarılmayı kontrol eder, fakat reaktiflerle bunu kontrol etmez. Işıl verim şekil 3.1’de tanımlanan foto-elektrik enerjisinin ısıya parçalanmasına benzeyen elektro-delik tekrar birleşmesi ile indirgenebilir.



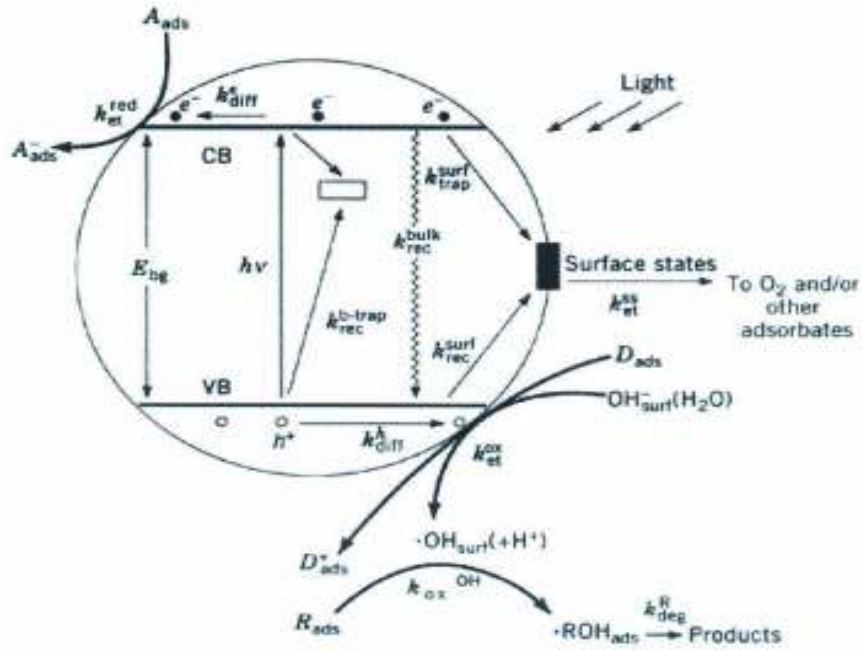
Burada N nötr merkezi ve E ışığın ($h\nu' \leq h\nu$) biçimi veya sıcaklık altında bırakılan enerjidir [63].



Şekil 3.1. Alıcı (A) ve Verici (D) Moleküllerin Varlığında Titanyum Dioksit'in Küresel Partikülü İçinde Elektronların Durumu ve Delikler [63].

Heterojen fotokatalizörün titanyum dioksit TiO_2 , çinko oksit ZnO veya kadmiyum sülfür CdS gibi yarı iletken (SC) fotokatalizörün ışınımına 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 [50].

Fotokimyasal ve elektronik proseslerin birkaçı yarı iletkenin bant yarığı uyarılmasını takiben olur. Şekil 3.2. çözelti ile ilişkide yarı iletken partikülün yüzeyinde olabilecek muhtemel redoks reaksiyonları ve foto fiziksel ve fotokimyasal olayların birbirini izlemesini gösterir.



Şekil 3.2. Sırasıyla k_{et}^{red} ve k_{et}^{oks} oranlarında (A_{ads}) redüksiyonu ve (D_{ads})oksidasyonunun devam etme kabiliyeti olan yarıiletken partikülün yüzeyinde adsorplanan kimyasal türlerin A_{ads} ve D_{ads} sunulduğu yarıiletken küme içinde fotokimyasal ve fotofiziksel prosesler. Alt indis et = elektron transferidir. Diğer reaksiyon oranları reaksiyona uğrayan türlere göre adlandırılır. Örneğin k^{OH} . Alt indisler diff, deg, ox, rec ve trap sırasıyla difüzyon prosesi, degradasyon, oksidasyon, tekrar birleşme ve tutma ile ilgilidir. E_{bg} = bant delik enerjisi, CB ve VB sırasıyla Yarı iletken iletim bandı ve değerlik bandı ile ilgilidir.

Işık enerjisinin absorpsiyonu denge bandındaki (eşitlik 3.26) deliklerin (h^+) kreasyonu ve iletim bandına (CB) denge bandından (VB) elektronların taşınmasında yarı iletkenlerin sonuçlarının bant yarığına eşit veya daha büyüktür.



Bu taşıyıcılar, ışımsal olarak ve/veya olmayarak hızlı difüzyonla rekabet içindeki elektronların eşit olarak dağılmadığı yüzeye yeniden birleştirir ve delikler adsorplanmış türlerin , yüzey gruplarının ve SC bileşiklerinin oksidasyon veya redüksiyonunu arttırır. Yeterli ışık enerjisi ile aydınlatıldığı zaman SC tanecik verimli indirgeyici ve yükseltgeme prosesinin yer alabileceği taklit bir mikrofotoelektrokimyasal hücrenin kapasitesi özel sistemin bir kısmı haline gelir. Bu proseslerin verimliliği beş faktör tarafından belirlenir.

1. Minimum entropi ürünü ile güneş enerjisinin adsorpsiyon verimi
2. Işık absorpsiyonundan sonra hızlı yük ayırma
3. Geri (ters) reaksiyonları önlemek için ürünlerin ayrılması
4. Depo enerjinin redoks reaksiyonlara uyarılmış halinin redoks potansiyellerinin adaptasyonu.
5. Uzun süre stabilite veya sürekli yeniden üretim

Baskın rekabetçi proses yük ayrımı için e^-/h^+ yeniden birleşimidir ki buda yarı iletken kümeler için ilk olarak ışımsal olmayan proseslerden geçerek meydana gelir.

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 halo karbonlara 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 [50].

3.2.2. Heterojen Fotokatalizin Mekanizması

Bir görüş heterojen fotokatalizin mekanik detayları üzerine odaklanır. Amaç TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesini geliştirmek ve (1)Yüzey sınırlarına oksitlenen radikaller ($\bullet\text{OH}$) ve (2) yüzey $\text{OH}\bullet$ radikallerinin direk boşluk oksidasyonu yolu ile mineralizasyonun önemini ve rolünü anlamaktır.

CN^- gibi inorganik malzemelerin oksidasyonu ve organik substratların mineralizasyonunda kısaca iki prensip saptandı. Biri, $\bullet\text{OH}$ radikalinin reaksiyon alanı olan fotojenere deliklerin reaksiyonu için ilk hedef olarak TiO_2 'de yüzeyde H_2O veya OH^- gruplarını düşünür. Başlıca oksitleyici türler olarak bu favori radikalleri izlemek galip gelir. Alternatif yol organik maddelerin direk boşluk oksidasyonunu karıştırır [50]. Diğer problem fotokatalizör yüzeyinde $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oksidasyonu meydana gelip gelmemesi veya çözültide yükseltgenebilir substratlarla reaksiyon ve desorpsiyon olup olmadığıdır [50]. Heterojen fotokatalizin mekanizması TiO_2 ile açıklanmaktadır.

3.2.2.1 Titanyum Dioksit Partikül Yüzeyi

Karanlıkta ve verilen sıvı elektrolit ortamda, Titanyum yüzeyi elektronik karakterdedir ve prosesler anyonlar, katyonlar, organikler ve var olan diğer türlerin yan yüzlerine farklı adsorpsiyon sayıları tersinir ve tersinir olmayan kimyasal sorpsiyon veya fiziksel sorpsiyon olabilir. Yüzey OH^- gruplarının var olan iki tipi: bir OH^- grubu Ti^{4+} iyonları ve terminal Ti^{4+} - OH^- gruplarının iki yüzey köprüsüdür ki prosesler bazik karakterlidir. Yüzey kimyasal sorplanmış ve fiziksel sorplanmış su hidrotasyonunu da içerir. Yüzey OH^- gruplarının sayısı ca $5/\text{nm}^2$ dir, ki sunulan yüzey kapsamından %50 daha azdır; teorik olarak sayı ca $5\text{-}10/\text{nm}^2$ dir. Kesin sayı kristal yüzey tipine bağlıdır. Ortam sıcaklığında TiO_2 için $7\text{-}10 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ (veya $7\text{-}10 \times 10^{14} \text{ OH}^-/\text{cm}^2$) olabilir. Kimyasal olarak sorplanmış su molekülleri direk olarak rutil TiO_2 için Ti^{4+} iyonları miktarı yaklaşık $2\text{-}3/\text{nm}^2$ 'ye sıçar. Çoğu eğer bütün Ti^{4+} de tutulursa.

Ortalamada diğer var olan özellikler yüzeyde güçlü bir şekilde (ve tersinir olmayan biçimde) $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , F^- ve NO_3^- gibi maddeleri kimyasal sorplama yapabilirler, terminal OH gruplarının yerini alan bazıları yüzey kapsamına yaklaşan yarım bir tek tabaka verir [64]. Cl^- , I^- ve SO_4^{2-} gibi diğer anyonlar tersinir olarak adsorplanır.

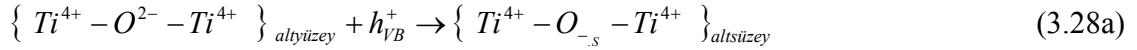
3.2.2.2. Aydınlatma Altında Gerçekleşen Mekanizma

Aydınlatma altında, adsorpsiyon bölgesinin yapısının değişimi, yüzey özellikleri etkili değişikliğe uğrayabilir. Böylece, karanlık adsorpsiyon-desorpsiyon olaylar değiştirilebilir ve ek olarak foto adsorpsiyon-foto desorpsiyondan ortaya çıkan olaylar eşitlikte yer alır.

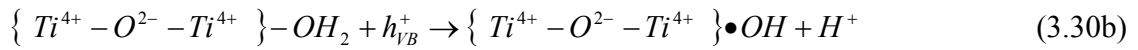
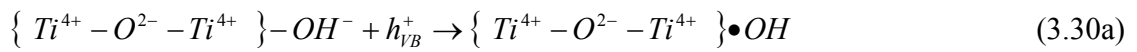
İlk olarak foto kimyasal hareket, boş yük bölgesinde elektrik alan eğimi vasıtasıyla denge bandı deliği (h^+_{VB}) ve iletim bant elektronları (e^-_{CB}) içine ayrılan yer olan elektron-delik çiftlerinin üretimi TiO_2 parçaları ile absorpsiyon UV ışığına (dalga boyu < 400 nm) yakındır. Kimyasal olarak, denge bant seviyeleri ile ilgili delik ışığın adsorplandığı bölgede yüzey altında veya yüzeyde sınırlanır (eşitlik 3.27).



Kimyasal olarak değerlik band seviyeleri ile birleştirilmiş delik, ışığın absorplandığı bölgedeki yüzey veya alt yüzeyde sorgulanır. İletim bant potansiyelinde hareketsiz tutulan elektronların büyük değişkenliği partikül içinden yer değiştirmesini kolaylaştırır [65]. Delik için esas yüzey enerji tuzakları $\{ Ti^{4+} - O^{2-} - Ti^{4+} \}$ ile ve elektronlar için yüzey yakalamaları ($-Ti^{4+}-$)(eşitlik 3.28) [66] ve sırasıyla yüzey adsorplanmış elektron vericileri (Dads) ve alıcıları (Aads) ile ara yüzlü elektron transferi yolu ile dış yakalamalarla tutulduğu yerde birkaç piko saniyede her iki yük taşıyıcı yüzeye hızlıca göç eder (eşitlik 3.29).



Hızlı e^-/h^+ rekombinasyonu, eşitlik 3.27'nin tersi, gerektirir ki D ve A TiO_2 fotokatalizörünün harekete geçirme ışığına ilk olarak ön absorplama olur. Hidratlı ve hidroksilleşmiş TiO_2 kristal yüzeyi durumunda, ara yüz elektron transferi ile delik yakalama eşitlik 3.30 ile verilen yüzey sıçrama $\bullet OH$ radikalleri meydana gelir [66,67]. Yakalama adı verilen yük taşıyıcıların verimi için öncelikli adsorplanmış D ve A için gereklilik fotokatalizdeki eşitlikte adsorbsiyon – desorpsiyonun önemine dikkat etmektir.

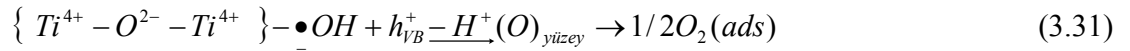


Bu eşitlik ve adsorbsiyonun kapsamı ortalama pH a ve kullanılan yarı iletken için sıfır yük noktası (pzc) na bağlıdır. TiO_2 kristali için, pzc 6.0 – 6.4 ca dır [68].

Bu durumda iyonların yapısı, gücü gibi çevresel tanecikler ile oldukça etkilenir. Asit ortamda, tanecik yüzeyi pozitif yüklenir ve böylece anyonik ve polar substratların adsorbsiyonu arttırılmalıdır; alkalın ortamda yüzey yükü negatiftir. Ve katyonik türlerin

adsorbsiyonu en iyi olmalıdır.

Yakalanmış e^- ve h^+ partikül yüzeyinde hızlıca yeniden birleşir. h^+ nın ömür süresi ≤ 30 ns dir [69]. Yeniden birleşmeyi önlemek için, e^- ler süperoksit radikal anyonlara $O_2^{\bullet-}$ vermek için ilk ve foto adsorblanmış moleküler oksijen ile temizlenir ki buda peroksit dianyonuna daha da azaltılabilir, O_2^{2-} perokso yüzey özellikleri hem hidroksil radikal çifti hemde aynı, OH grubu veya mutasyona uğramamış $O_2^{\bullet-}$ ile ardışık iki delik yakalama ile şekil alabilir. (eşitlik 3.31-3.32) [70]



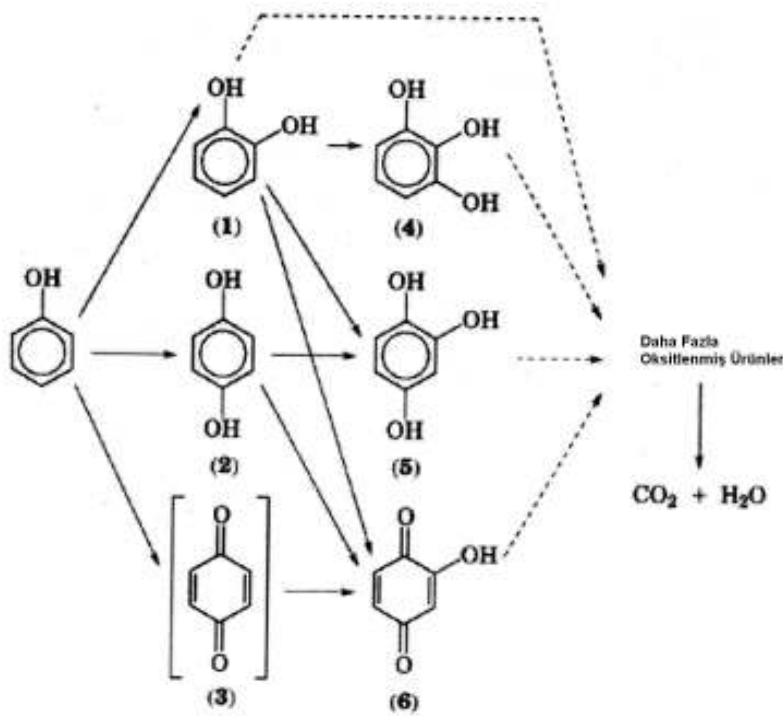
pH = 3 gibi asidik ortamda, $O_2^{\bullet-}$ $HO_2^{\bullet-}$ 'ye protonat verir (pKa4.88) [71]. TiO_2 partikül yüzeyinde oluşan ve su (solvent) ile ilgili olan diğer reaksiyonlar eşitlik 3.33-3.37'de sunulmuştur.



Elektronik özelliklerdeki ve TiO_2 partikül yüzeylerinin yapısında değişikliklerin derecesi substrat mineralizasyonuna fotooksidasyon yol etrafında yer alacak olayları belirler.

3.2.3. Oksidasyon Türleri

İncelenmiş çoğu organiklerin fotomineralizasyonunda başlıca oksitlenen türler olarak $\bullet\text{OH}$ radikaller favori kimyasal delillerdir. Bu delil hidroksile olmuş ara ürünlerin, fotooksidasyon prosesin etrafında şekillenmiş alanın, Fenton reaktifi kullanan oksidasyonla gözlenen ürünlere yakın benzerliğin incelenmesinden kaynaklanır. Sulu dağılımda aktif ışıklı TiO_2 ile fenolün oksidasyonunda şekil 3.3’de gösterilen ürünler görülür [72]. İlk bileşikler hidrokinin (HQ) ve %16 dönüşme için katekol (CC) dir. 3-florokatekol, florohidrokinin, 4-florokatekol ve 1,2,4 trihidroksibenzen gibi benzer hidroksilatlı türler, 3-florofenol ün heterojen fotokatalize olmuş oksidasyonunda belirlendi [73].



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

göstermektedir.

TiO₂'li suyun foto oksidaysonunda karışık ara ürünlerin yapısı çevre şartları altında elektron spin rezonans tekniği ile spin yakalamalar kullanan ciddi raporlarda belirtildi. 4,2 K'de bile •OH türler için delil bulunamadı, fakat kafes okside iyonlarda yakalan pozitif deliklerden sonuçlanan $O^{\bullet-}$ radikal anyonları ile ilgili esr (elektron spin rezonans) işareti anlaşılır [74]. Açıktır ki spin yakalama metodu ile belirlenen •OH radikali delik yakalamasının ilk ürünü değildir, fakat daha çok foto oksidasyonun kısa süreli ürünü olarak kaynaklandığı görülür.

Uygun deneylerde •OH radikal temizleyiciler gibi inhibitörler ara ürünleri belirleme ve onların oranları sonucunu çıkarmaya izin verdi ki yüksek ışıklı aktif TiO₂ organiklerin foto oksidasyonu foto delikler (h^+) ve •OH radikallerinin her ikisini içerir [75-76]. Sıvı ZnO dağılımı üzerine diklorobenzenin fotooksidasyonun bir •OH temizleyicisi olan etanol inhibisyon miktarı çeşitli hidroksilatlı ara ürünler üretti [76]. Bu delildir ki •OH türleri tek oksidanttır. Ürün kimliği delik oksidasyonuna karşı •OH' ı ayırmaz çünkü ürünler özdeştir. Örneğin; fenolun (qv) foto oksidasyonunda belirli ürünler fenol halkasının •OH radikali ile girişiminden veya solvent suda devam eden hidrotasyon sonunda katyon radikal vermek için delik oksidasyonundan kaynaklanabilir [71].

Oksitleyici lambalı aktif sulu TiO₂ suspansiyonları ile organiklerin tamamen yıkımı moleküler oksijen ve/veya H₂O yokluğunda meydana gelmez [77]. Kısmi oksidasyonlar ve mineralizasyon olmayışı, foto oksidasyonlar diklorometan ve asetonitril gibi redoks - inert solventlerde taşındığı zaman kuraldır [78,79]. Su yokluğunda organik substartların mineralizasyonu olmaz, yalnızca sıklıkla foto oksidasyon içeren kısmi oksitlenmiş ürünler ayrılır [79]. Bu durumda ilk oksitlenen türler foto holler (h^+) olabilir fakat •OH türlerinin karışması engellendiği anlamına gelmez.

ZnO yarı iletken fotokatalizörü ile boyar maddelerin fotooksidasyonundan meydana gelen reaksiyonlar aşağıda reaksiyon sırasında ve açıklamalarıyla verilmektedir.

Yarı iletken yüzeylerin foto uyarılması elektron-delik çiftlerinin oluşumunu içerir [74].



Bazı elektron –delik çiftleri tekrar birleştiğinde, kalan delikler $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretilmesi ile ya da suyun ayrışması ile

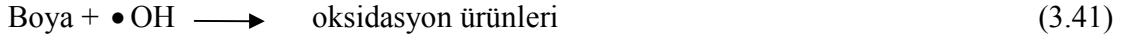


ya da adsorbe edilmiş OH^- lı delik reaksiyonları ile

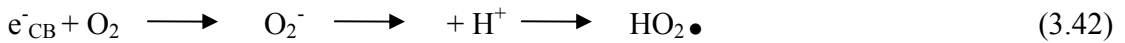


oksidasyon reaksiyonlarına yardım eder [79].

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



Bu arada, katalizör yüzeyi üzerinde oksijen bir elektron alıcı olarak süperoksida indirgenir ve bu, sonunda kuvvetli bir oksidant rolü gösteren $\text{HOO}\bullet$ radikalinin üretimine yol açar.



3.2.4. Yüzey ve Çözelti Reaksiyonları

Fotokatalize uğramış organik substratların mineralizasyonunda bir başka tartışma konusu çözeltide veya fotokatalizör yüzeyinde başlangıç oksidasyonunun meydana gelip

gelmediğidir. Fotooksidasyon ve foto redüksiyonun kinetik datası eşitlik 3.41’de gösterilen $r_{\text{başlangıç}}$ ifadesine basit orana eşitlenir.

$$r_{\text{başlangıç}} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (3.45)$$

Burada k = gözlenen oran sabiti, K = adsorpsiyon katsayısı, C = substrain başlangıç konsantrasyonudur; veya onun daha kompleks şekli çoklu bileşen sistem için (eşitlik 3.42) [80] için daha kompleks bir yapıdır ki bu da Langmuir Adsorpsiyon izotermine uyar [81].

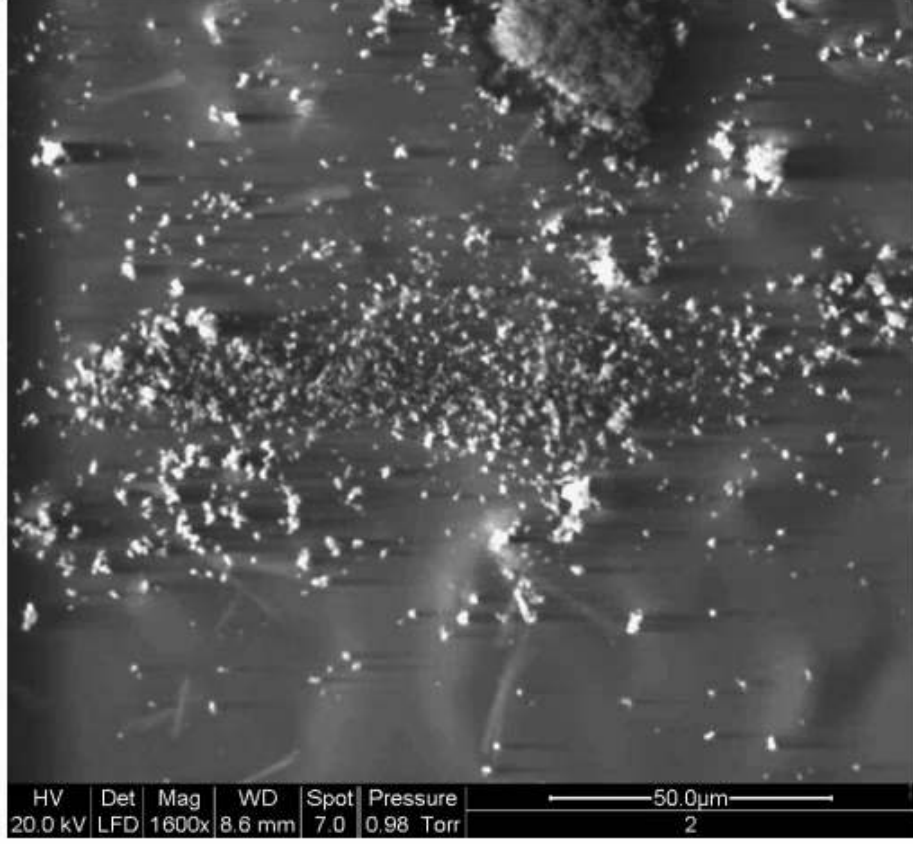
$$R_{\text{başlangıç}} = \frac{-dC}{dt} = \frac{kKC}{\left\{1 + \sum_{(\text{Tümreaksiyonlar})} K_I C_I(t) + \sum_{(\text{Tümaratürünler})} K_J C_J(t) + K_S C_S\right\}} \quad (3.46)$$

Sonuçta fotokatalizörün yüzeyinde yer alan oksidasyon yapılır. Çizilebilecek herhangi bir sonuç yoktur. Benzer gözlemler homojen ortamda eğer iki reaktif arasında bir biyomoleküler reaksiyon varsayılırsa yapılır. Langmuir tipi bir davranış oluşan proses yüzeyinin garantisi yoktur. Işık saçan yarıiletken üzerine organik substratların fotokatalize olmuş oksidasyonunda gerekli kinetiklerin şiddetli artımı bunu doğruladı[82].

3.3. Katalizörler

Değişik oksitler ve sülfidler TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , vb. kullanılmaktadır. Genel olarak kuantum verimi ile birlikte en iyi katalitik performanslar her zaman titanyum dioksitle elde edilmektedir. Ayrıca kristal şekli kullanılabilir, herbiri doğal (tabii titan dioksit ve brokite) veya yapay ($\text{TiO}_2 - \text{B}$, $\text{TiO}_2 - \text{H}$) değişik şekilleri arasında en aktif değişik şeklidir. Kristal şekli termodinamik olarak tabii titan dioksitten daha az stabildir; fakat onun oluşumu daha düşük sıcaklıkta ($<600^\circ\text{C}$) kinetiksel olarak tercih edilir. Bu daha düşük sıcaklık, yüksek yüzey alanının ve adsorpsiyon ve kataliz için aktif yerlerin daha yüksek yüzey yoğunluğunu açıklayabilir [83].

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 µm 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 [84,85]. 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[86]. Şekil 3.4'de yarı iletken fotokatalizör ZnO' nun 1600x' de resmi gösterilmektedir.



Şekil 3.4. 1600x’de Yarı İletken ZnO Fotokatalizörünün Gösterimi[87].

Bazı yarı iletkenlerin sulu çözeltilerdeki değerlik ve iletkenlik band enerjileri aşağıdaki tablo 3.2’de sunulmaktadır.

Tablo 3.2 Bazı Yarı İletkenlerin pH'ı 1 Olan Sulu Çözeltilerdeki Değerlik Ve İletkenlik Band Enerjileri [88].

Yarı İletken	Değerlik Bandı(E_{vb}^0)	İletkenlik Bandı (E_{cb}^0)	Işık Enerjisi(eV)	Dalga Boyu(nm)
TiO ₂	+3.0	-0.1	3.1	380
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.8	318
SnO			3.95	
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	390
Fe ₃ O ₄			0.2	
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	336
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	497
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	730
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	887
GaP	+1.3	-0.1	2.3	540
Fe ₂ O ₃	2.2	+0.2	2.0	
PbO			2.8	

3.4. AOP Reaktörleri

O₃/UV ve H₂O₂/UV sistemlerine dayalı oksidasyon arıtımlarının benimsenmesi, yerinde UV kaynağı kullanımını ve uygun fotokimyasal reaktörlerin kullanımını gerektirmektedir [49].

Çoğunlukla reaktör dozaj miktarı tayin edilmiş hidrojen peroksitle iyi bir karışıma olarak tanıyan bir donanımla bulunmaktadır. Fotoreaktör tasarımı kuvars kaplama (ev lambası) ve reaktör duvarları arasında yol uzunluğunun doğru ayrılmasına dikkat edilmelidir. Genellikle solüsyon ile absorplanması gereken yayılmış ışığın %90'ından daha fazlası benimsenen kuraldır. Yol uzunluğunun doğru ayrılması yansımali reaktör

duvarlarının kullanılmasını yararsız kılar. Pahalı oldukları için yansımali özel materyallerin kullanımı tartışmalı noktadır ve reflektörlerin faydaları askıda partikülleri içeren atıksular durumunda kirlenmeyi kolaylıkla azaltabilir veya giderebilir. Kirlilik problemi kuvars kaplama için daha uygundur. İşlem süresince temiz kalması gereklidir. Bu amaç için çoğunlukla reaktör kuvars kaplama temizleme mekanizması ile birlikte bulunur. Ozon (O_3 /UV) katıldığı zaman bir gaz - sıvı kolektör (örneğin serpme mekanizması) gerekli olmaktadır. Çoğu durumlarında substrat tüketimi için optimum kalış süresi basitleştirilmiş birinci derece kinetikler vasıtaıyla saptanmaktadır, oysa tam ölçekli reaktörler için sırasıyla H_2O_2 ve O_3 için oksidant dozaj değerleri aralığı $2.0 \times 10^3 : 1.5 \times 10^4$ mg/L ve $60 : 2.4 \times 10^4$ mg/L arasında kabul edilmektedir. Çoğunlukla ticari reaktörlerde $40 - 15 \times 10^3$ W/lık UV lambalar vasıtasıyla $5:100$ W/L aralığında optimum spesifik güçler kullanılmaktadır [49].

Düşünülen reaksiyona bağlı olarak değişik fotoreaktörler seçilebilir [83].

Sabit - yataklı fotoreaktörler

Her biri mekanik olarak veya manyetik olarak karıştırmalı çamur kesikli fotoreaktörler

3.4.1. Çok Safhalı (Solar) Fotoreaktörler

Üzerinde tanımlanan fotokatalitik reaksiyonların değişik tiplerini üretmek için sabit yatak, manyetik veya mekanik olarak karıştırılmış çamurlar, fotoreaktörün duvarları üzerinde veya membranlarda veya cam bilyalar üzerinde veya cam elyaflı kaplamalar üzerinde demirlenen katalizör partikülleri, küçük küresel peletler (topraklar) vs. değişik şekiller altında kullanılan katalizörlerle fotoreaktörlerin farklı tipleri yapıldı. Ana amaç akışkan ortamdan katalizin kolay ayrımını yapmaktır, bu nedenle titanyum dioksiti beslemek ve çok ince partiküllerin filtrasyonunu önlemek gereklidir [83].

TiO_2 - kaplı boru fotoreaktörler, halka biçiminde ve helezon şeklinde fotoreaktörler, düşen - film fotoreaktörler gibi değişik mekanizmalar geliştirildi. Şu ara iki sistem ticarileşmektedir. Biri toz TiO_2 ' yi kullanır ve atıksu arıtımının pazarını etkilemektedir. Silindirik UV lamba kullanan diğer bir sistem olarak TiO_2 , fiber glas ızgara dokuması üzerinde beslenir. Çok yakınlarda yeraltısuyundan 2,4,6-trinitrotoluen giderimi için ultraviyole oksidasyon metodlarının değerlendirilmesi yapıldı. Bu metodlar toz TiO_2/UV , O_3/UV , H_2O_2 + ilave kimyasal madde/ UV idi. Heterojen fotokatalizin en ekonomik olduğu bulundu. Ayrı eleştiriler bu değerlendirmede yapılmasına rağmen heterojen fotokatalizin diğer oksidasyon prosesleri ile ekonomik olarak rekabet edebilen bir metod olarak görüldüğü çıkmaktadır [83].

En etkili fotokatalizörler dünya yüzeyindeki toplam güneş enerjisinin sadece yaklaşık %3'nü absorbe eden kristal şeklindeki örneklerdir. Buna rağmen büyük - ölçekli testler yapılmakta veya değiştirilmektedir ve hala Kuzey Amerika, İsrail ve Avrupa'da su arıtımının maliyetini tahmin etmek için veriyi toplamada kullanılmaktadır. Daha düşük teknolojik eleman maliyetine sahip, gelen ışığı toplamayan solar reaktörler yansıtıcı yüzeylerde foton kayıplarını giderir ve yayılmış güneş ışığını kullanır. Konsantrasyonsuz sistemler için tahminler solar fotonların UV lambalardan fotonlardan daha düşük bir maliyette kullanılabildiğini sonuçlandırdı [83].

3.5. Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemiyle Yapılan Çalışmalar

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

Yarı iletken fotokataliz genellikle organik kirleticilerin kısmi veya tam mineralizasyonuna liderlik eder. UV/Visible ışıkla aydınlatma üzerine, yarı iletkenkataliz hava/ O_2 ve su varlığında redoks reaksiyonları verir. Burada iki model boya Metilen Blue ve Eosin Y'nin fotodegradasyonu için etkili bir katalizör olarak yarı iletken ZnO 'nun potansiyeli incelendi. Fotodegradasyon boyutu hakkında kataliz yükü, başlangıç boya konsantrasyonu,

hava akış hızı, UV-radyasyon yoğunluğu ve pH gibi proses parametrelerinin etkileri araştırıldı. Renk gideriminin yanı sıra COD'nin önemli azaltımı başarıldı. Degradasyon için Langmuir-Hinshelwood modele dayalı oran denklemi önerildi [87].

Bu çalışma sonucunda; ZnO ile Metilen Blue ve Eosin Y'nin fotokatalitik degradasyonu sulu çözeltiden bu boyaların gideriminde etkili oldu. Ayrıca renk giderimine ek olarak azalan COD reaksiyonu çözünmüş organik kirleticilerin en azından kısmen oksitlendiğini önerdi. Oksidasyon prosesi hava, su, bir fotokatalizör ve UV radyasyonunu gerektirdi. Genellikle PCD (fotokatalitik degradasyon) veriminin; katalizör yüklemenin sınır değere çıkması ile arttığı, başlangıç konsantrasyonu ile azaldığı, hava akış oranında, pH ve UV ışık şiddetinde artışla artacağı bulundu. İki boyadan Metilen Blue daha hızlı parçalandı. PCD için eşitlik oranı ve oran sabitleri Langmuir-Hinshelwood modeli kullanılarak saptandı. Kinetik model hidroksil radikal saldırısına dayandırıldı. Katalizörün birkez geri dönüşümünün verimi kullanılmamış katalizörün veriminin %58.9'unu düşürdü [87].

D.Georgiou et al. UV ışığı ve H₂O₂ ile birkaç azo boyasının degradasyonunu araştırılmışlardır. Levafix ve remazol grubu yağın olarak kullanılan 5 tane boyanın 120 W (253.7 nm) UV lamba ile 20-30 dakika aydınlatılması ile toplam renk giderimi başarılmıştır. Çalışmalarında TOC'nin %80'i ve bütün aromatik halkalar 120 dakika aydınlatma ile tamamen yok edilmiştir. KOI'nin % 7'i 120 dakika aydınlatma ile giderilmiştir. Sistemlerinde reaktif azo boyalarının UV / H₂O₂ 'i birlikte kullanarak boyanın tamamen mineralizasyonunun ve degradasyonunun gerçekleştiği ortaya çıkmıştır. H₂O₂ kullanılmadan renk giderimi gözlenmemiştir. Bütün boya çözeltileri için rengin %50'sinin ilk 10 dakikada giderildiği bulunmuştur [89].

Poulios ve Tsachpinis, farklı yarı iletken oksitler P-25 Degussa TiO₂, UV-100 TiO₂, ZnO ve TiO₂/WO₃ kullanarak Reactive Black 5'in PCD'sini incelediler 4 paralel siyah ışık mavi fluorasan tüpler UV-ışık kaynağı olarak kullanıldı. Renk giderim projesi TiO₂/WO₃ ile en yavaştı ve ZnO ile en hızlıydı. Fotokatalitik pH 6 civarında maksimuma ulaştı. Degradasyon oranı Langmuir-Hinshelwood modeline dayalı sahte birinci derece kinetikleri izledi [90].

Critian Lizama, Juaniata Freer et al. Yaptığı bir çalışmada Reactive Blue 19 (RB-19) boyasının renk giderimini pH'a, kataliz tipi ve miktarına bağlı olarak araştırmışlardır. Araştırmada boya konsantrasyonu 30 - 70 ppm, pH 7 - 10 ve kataliz miktarı 0.5 – 1.5 g/L aralığında yapılmıştır. Her iki kataliz (TiO_2 ve ZnO) için çok yakın renk giderim verimleri bulmuşlardır. Yaklaşık 20 dakikada %90 renk giderim verimi görülmüştür. Fotokatalitik oksidasyon TiO_2 katalizi ile gerçekleştirildiğinde optimum değerler 50 ppm boya konsantrasyonu, 0.5 g/L TiO_2 ve başlangıç pH'ı da 11 olarak bulunmuştur. ZnO katalizi ile optimum değerler 0.8 g/L TiO_2 ve başlangıç pH'ı da 11 olarak bulunmuştur. Geri dönüşümlü reaktörde ise önceden belirlenen optimum şartlarda ZnO ile 15 dakikada büyük ölçüde renk giderimi ve TiO_2 ile 40 dakikada %90 renk giderimi başarılmıştır. İki farklı katalizörle rengin tamamen giderimi ZnO ile 25 dakikada TiO_2 ile 50 dakikada gerçekleşmiştir [91].

Yapılan bir çalışmada; oksijenlendirilmiş - UV - ZnO sisteminde hemen hemen Remazol Brilliant Blue R, Remazol Black B, Reactive Blue 221 ve Reactive Blue 222'nin toplam renk giderimi yaklaşık 60 dk'lık reaksiyon zamanında gözlemlendi. 120 dk'ya kadar fotokimyasal arıtım sürerken tüm boyalar için %80'den daha yüksek mineralleşme gözlemlendi. Aynı periyot süresince kalıntı keskin toksisite sadece Remazol Black B için önemli bir şekilde azaltıldı. Test edilen reaktif boyalar için ZnO yarı iletkenin kristal TiO_2 ile gözlenenden daha iyi bir verim sergilendiğini gösteren faktöryel dizayn ile sistematik bir optimizasyon çalışması yapıldı. Birleştirilmiş TiO_2 - ZnO sisteminde sinerjik etki gözlemlendi [92].

Çoğu fotokatalitik çalışma fotokatalizör olarak kristal TiO_2 kullanırken pek çok çalışma diğer metal oksitlerin potansiyelliğini değerlendirmek için yapıldı. Diğerleri arasında, çinko oksit sulu sistemlerde organik çözeltilerin degradasyonu için umut verici olarak görünmektedir. Bazı durumlarda ZnO TiO_2 'den daha etkiliydi [93, 94].

Yapılan başka bir çalışmada ise; reaktif azo boyası ve tipik boya banyosu kullanarak UV ışığının varlığında ve yokluğunda Fenton ve Fenton gibi indikatörlerle ($\text{Fe}^{II}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Fe}^{III}/\text{H}_2\text{O}_2$), tekstil endüstrisi boya banyosu atıklarının ileri arıtımla arıtılabilirliği araştırıldı. Deneysel koşullar altında $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{II}$ 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 [1].

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Deneysel Çalışma

Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan; Reaktif Mono Azo Remazol Brilliant Orange 3R (C.I Reactive Orange 16), Asit Tetra Azo Sirius Red F3B (C.I. Direct Red 80), Basic Astrazon Yellow 7 GLL (C.I. Basic Yellow 21) ve Asit Telon Blue A3GL (C.I. Acid Blue 290) temel boya çözeltilerinin optimum renk giderim verimleri incelenmiş ve verimlerle birlikte kinetik, boya konsantrasyon, UV-A ve UV-C lamba tipi ve dalga boyu, ışık şiddeti ve pH çalışmaları yapılmıştır. Öncelikle fotokatalitik oksidasyon prosesinde dört farklı boya çözeltisinin optimum katalizör tipini ve katalizör üzerindeki dalga boyunun etkisini saptamak amacıyla iki farklı dalga boylarında ışınım yapan lambalar (UV-A ve UV-C) ve değişik üç yarı iletken fotokatalizör kullanılarak giderim verimleri incelenmiştir. Daha sonra diğer optimum şartların saptanması için ise seçilen uygun boya tipi ile katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve ışık şiddeti parametreleri test edilmiştir. Optimum şartlar belirlendikten sonra prosesin değerlendirme çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca TOC ile prosesin mineralizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

4.2. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde fotoreaktör, yarı iletken fotokatalizörler, Remazol Brilliant Orange 3R, Sirius Red F3B, Astrazon Yellow 7 GLL, Telon Blue A3GL boya çözeltileri ve gerekli olan kimyasal maddeler ve diğer analitik ölçüm cihazları kullanılmıştır.

4.2.1. Fotoreaktör ve Deney Düzenegi

Deneysel aşamalarda sürekli fiske tip cam reaktör sistemi kullanılmıştır. Sürekli fiske tip reaktör sistemi şekil 4.1'de gösterilmektedir. Sistem 18 cm boyunda ve 13 cm çapında cam hazne ve bu hazne içinde yekpare şekilde yerleştirilmiş 50 cm boyunda, 35 cm dış

çapında ve 1 cm iç çapında fiskiyeden oluşmaktadır. Proseste sirkülasyon peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik proseste oksidasyonu hızlandırmak için reaktör tabanına difüzör yerleştirilerek sisteme 1000mL/dk debide hava verilmiştir. Deneylerde reaktördeki işlem süresince zamana bağlı olarak lambalardan ortaya çıkacak sıcaklık artışını önlemek amacıyla hava, buz banyosunda soğutularak sisteme gönderilmiştir. Bu buz banyosu vasıtasıyla soğuk hava sağlanarak çözelti sıcaklığı $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ 'de sabit tutulmuştur.

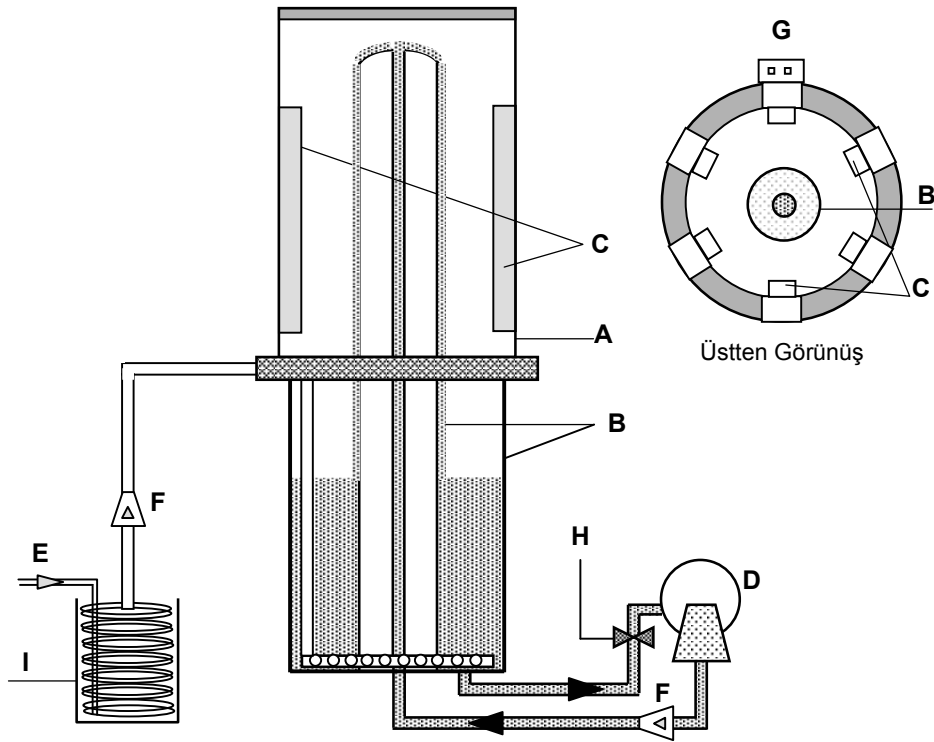
Fotokatalitik oksidasyon prosesinde kullanılan UV lamba sistemi pleksi malzemeden yapılmış silindir şeklinde olup yüksekliği 26 cm ve çapı 9.4 cm'dir. İç yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmış olup, eşit aralıklarla heksagonal olarak maksimum 6 UV lambası konulmasına ve lamba tipinin değiştirilmesine olanak tanımaktadır.

Işık kaynağı olarak proseste farklı dalga boylarına sahip iki yapay tip UV lamba seti kullanılmıştır. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on illumination -CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

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

Bu sınıflandırmaya göre, başlıca 254 nm dalga boyunda (UV-C) ışık yayan, uzunlukları 21.2 cm ve çapları 15 mm olan 6 adet 6 W'lık Philips TUV 6 VV/G6T5 UV lambalar; diğeri ise başlıca 365 nm dalga boyunda (UV-A) ışık yayan, uzunlukları 21.2 cm ve çapları 15 mm olan 6 adet 6 W'lık Philips TL6W/08F6 T5/BLB UV lambalar kullanılmıştır. Kuartz Reaktöre giren ışık şiddeti kimyasal bir aktinometrik çözelti olan potasyum ferrioksalat ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) çözeltisi kullanılarak ölçülmüştür [95]. Bütün lambalar için ışık şiddeti UV-C lambalarda 1.6×10^{-6} Einstein/L.s , UV-A lambalarda ise 1.658×10^{-6} Einstein/L.s olarak ölçülmüştür.

Proseste sıcaklık ve pH ölçümleri pH metre vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 1 L boya çözeltisi kullanılmıştır.



A:Lamba düzeneği

F:Debimetre

B:Fıskiye cam reaktör

G:Açma/kapama anahtarı (Lambalar için)

C:UV–C veya UV–A Lambalar

H:Numune alma vanası

D:Peristaltik pompa

I:Soğutma kabı

E:Hava

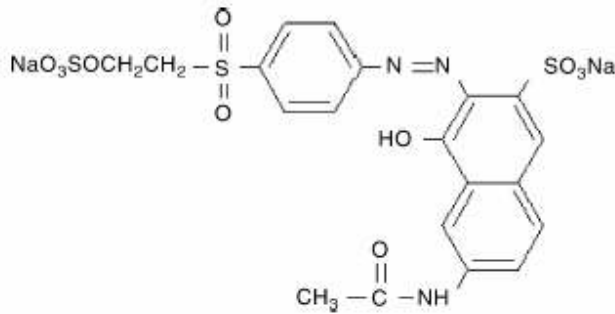
Şekil 4.1. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinde Kullanılan Sürekli Fıskiye Tip Reaktör Sisteminin Şematik Gösterimi [96].

4.2.2. Yarı İletken Fotokatalizörler

Deneysel aşamalarda fotokatalizör olarak; iki ayrı tip titanyum dioksit ortalama tanecik boyutu 21 nm ve yüzey alanı BET $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ özelliklere sahip Degussa TiO₂ P-25 [97], ortalama tane boyutu 20 nm ve yüzey alanı BET $90 \text{ m}^2/\text{g}$ özellikte Tronox TiO₂ A-K-1 [98] ve yüzey alanı BET $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ özellikte olan Merck Çinko Oksit (ZnO) [99] firmalardan alındığı gibi kullanılmıştır.

4.2.3. Kullanılan Boyalar ve Yapıları

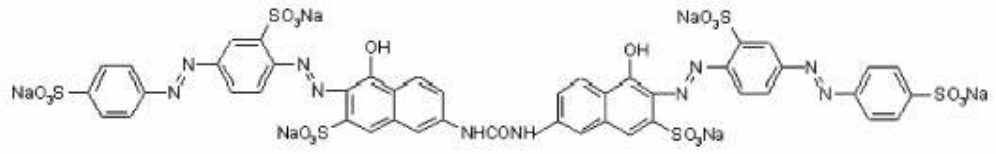
Fotokatalitik oksidasyon (PO) prosesinde kullanılan Remazol Brilliant Orange 3R(Reactive Orange 16),Sirius Red F3B (Direct Red 80),Astrazon Yellow 7GLL(Basic Yellow 21) ve Telon Blue A3GL (Acid Blue 290) boyaalarının kimyasal yapıları, özellikleri ve ağırlıkları aşağıda verilen şekil 4.2., 4.3., 4.4. ve 4.5.'te sunulmaktadır. Bu boyalar Dystar tarafından üretilmektedir ve firmanın Türkiye'de bulunan dağıtıcı firmasından temin edilmiştir.



Molekül Formülü :C₂₀H₁₇N₃Na₂O₁₁S₃

Molekül Ağırlığı :617.54 g/mol

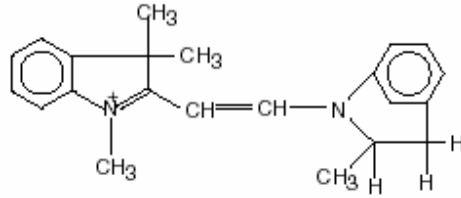
Şekil 4.2. Remazol Brilliant Orange 3R'ın Formülü ve Yapısal Özellikleri



Molekül Formülü :C₄₅H₂₆N₁₀Na₆O₂₁S₆

Molekül Ağırlığı :1373.1 g/mol

Şekil 4.3.Sirius Red F3B'nin Formülü ve Yapısal Özellikleri



Molekül Formülü :C₂₂H₂₅ClN₂

Molekül Ağırlığı :229 g/mol

Şekil 4.4. :Astrazon Yellow 7 GLL 'nin Formülü ve Yapısal Özellikleri

4.2.4. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneyler sırasında optimum şartları belirlemek amacıyla sistemin gerekli pH ayarı için 0.01 N H₂SO₄ ve 0.01 N NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

4.2.5. Kullanılan Diğer Ekipmanlar

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

- Fotometre (Hach Lange DR 2800)
- Hassas Terazî (Sartorius)
- Peristaltik Pompa (Masterflex)
- pH Metre (WTW)
- Santrifüj (Nüve CN 090)
- TOC ölçüm Cihazı (Teledyne Tekmar Apollo 9000 Combustion TOC Analyzer)
- UV-Visible Spektrofotometre (Hach Lange DR 5000)

4.3. Deneysel Metod

Çalışmada gerçekleştirilen deneysel aşamalarda fotokatalitik prosesde renk giderimi yapılacak Reactive Orange 16, Direct Red 80, Basic Yellow 21, Acid Blue 290 boyaalarının her biri için 500 mg/L konsantrasyonunda 10 L'lik stok boya çözeltileri hazırlanmış ve karanlıkta, oda sıcaklığında saklanmıştır. Çalışmanın çeşitli aşamalarında farklı konsantrasyonlarda kullanılacak boya çözeltileri saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde şekil 4.1'de gösterilen sistem kullanılarak 1 L boya çözeltilisi ve optimum olarak belirlenen miktarda yarı iletken fotokatalizör katıldıktan sonra peristaltik pompa vasıtasıyla 500 mL/dk'lık optimum akış hızıyla sürekli olarak sirkülasyonla katalizör yüzeyi ile sıvı faz arasında fiziksel adsorpsiyon dengesinin oluşması için süspansiyon karanlıkta 10 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 4000 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Katalizörden ayrılan numuneler analiz

yapılana kadar karanlıkta saklanmıştır. Daha sonraki aşamada fotokatalitik oksidasyon sistemi ile boya çözeltilerinin renk giderimi araştırılmıştır.

Yapılan deneylerde alınan numunelerin sıcaklık ve pH değerleri pH metre ile yerinde ölçülmüştür.

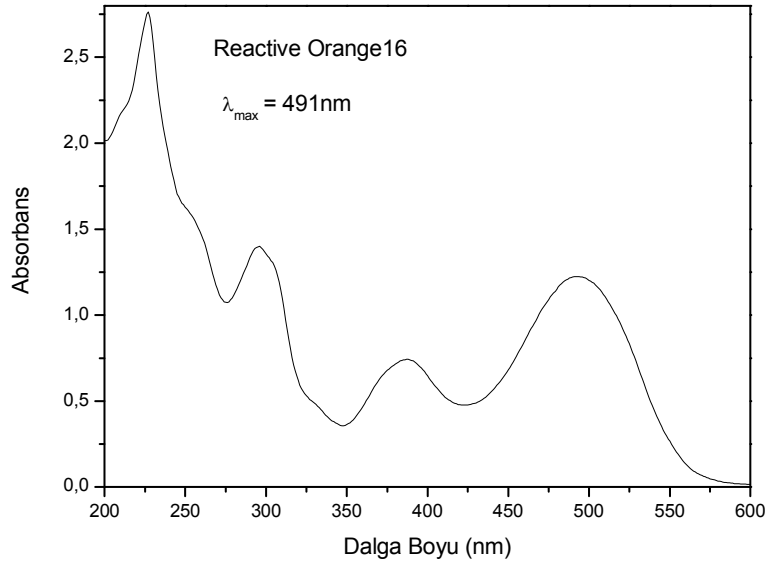
4.4. Analiz Metodu

Deneylerden alınan numunelerdeki boyar madde konsantrasyonlarının saptanması amacıyla UV-VIS spektrofotometrede 50 mg/L konsantrasyonundaki boyar madde sulu çözeltilerinin 200-750 nm arasında maksimum absorbans yaptığı dalga boyları belirlenmiştir. Boyaların maksimum absorbans dalga boyları görünür bölge için $\lambda_{\max}=491\text{nm}$ (reactive orange 16), $\lambda_{\max}=525\text{nm}$ (direct red 80), $\lambda_{\max}=417\text{ nm}$ (basic yellow 21), $\lambda_{\max}=660\text{ nm}$ (acid blue 290) olarak tespit edilmiştir. Reactive Orange 16 boyasının dalga boyu ve absorbans eğrisi Şekil 4.5. 'de verilmektedir. Direct Red 80, Basic Yellow 21 ve Acid Blue 290 boyaları için dalga boyu ve absorbans eğrileri de sırasıyla şekil 4.7., 4.9. ve 4.11. 'de verilmiştir.

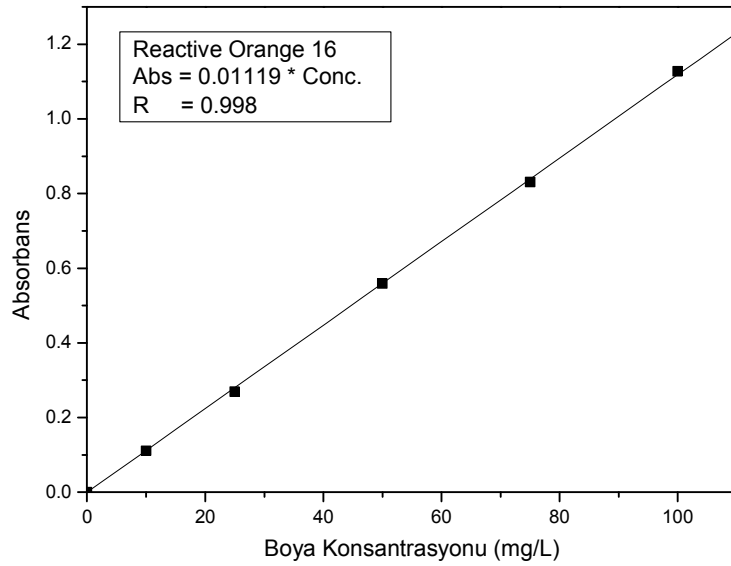
Bu şekillerde gösterilen eğrilerde saptanan maksimum dalga boyunda konsantrasyon – absorbans arasında kalibrasyon grafiği çizilmiş olup, bu grafikler her bir boya çözeltisi için şekil 4.6., 4.8., 4.10., 4.12. 'de gösterilmektedir. Bu grafikler yardımıyla boyaların absorbans değerleri fotometre ile ölçülmüş ve konsantrasyon hesaplamaları yapılmıştır. Daha sonra, belirlenen konsantrasyon değerlerinden boyar maddelerin renk giderim verimleri (RGV) denklem 4.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

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

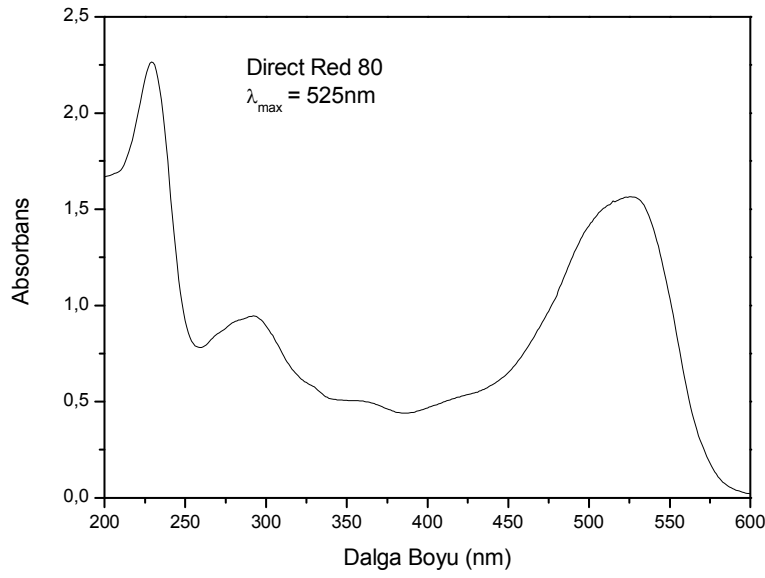
Burada ; RGV renk giderim verimini (%), C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve t anındaki boyar madde konsantrasyonlarını ifade eder.



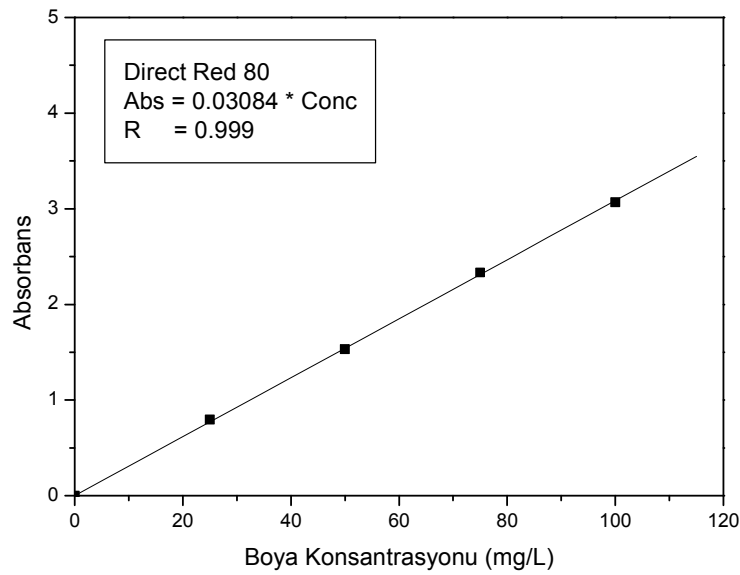
Şekil 4.5. Remazol Brilliant Orange 3R İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi



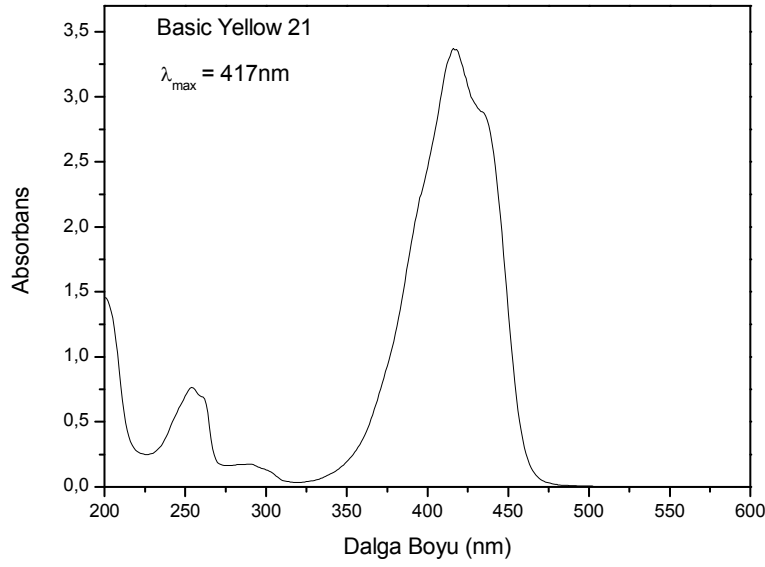
Şekil 4.6. Remazol Brilliant Orange 3R İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği



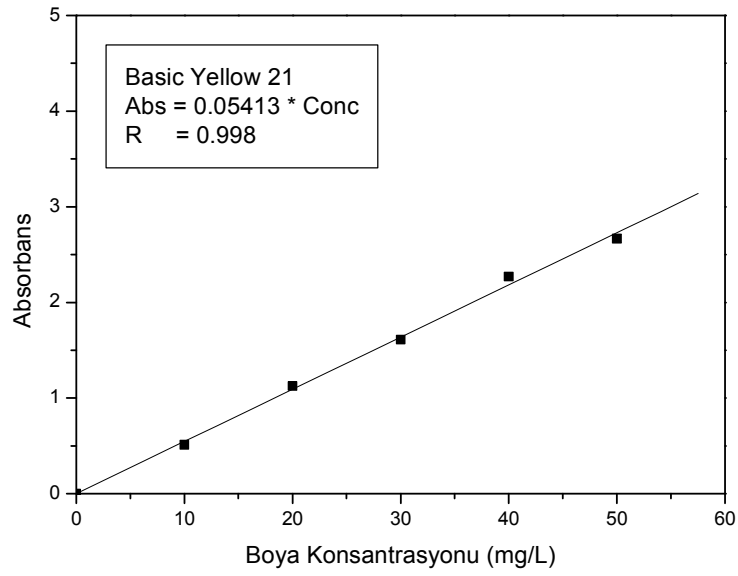
Şekil 4.7. Sirius Red F3B İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi



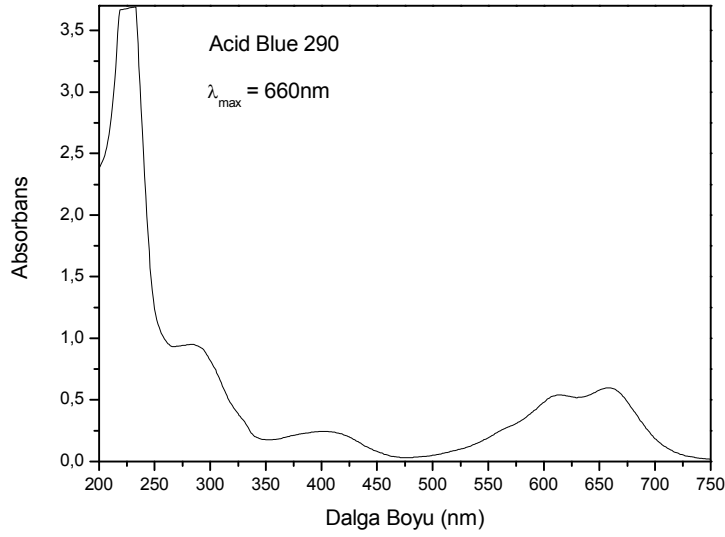
Şekil 4.8. Sirius Red F3B İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği



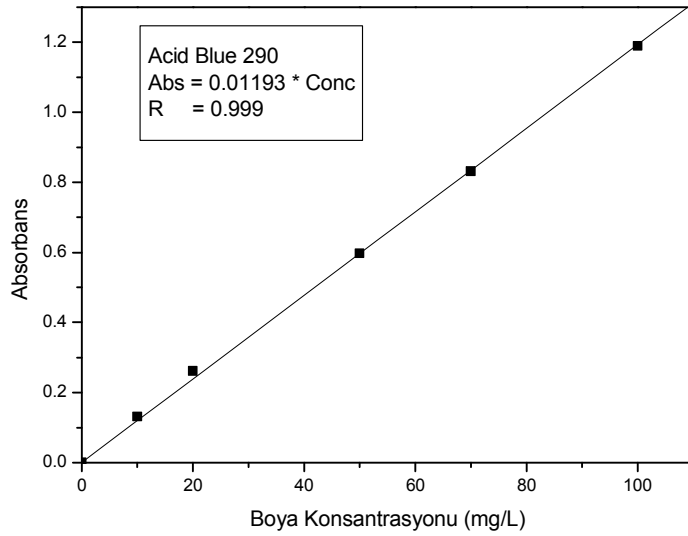
Şekil 4.9. Astrazon Yellow 7GLL İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi



Şekil 4.10. Astrazon Yellow 7GLL İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği



Şekil 4.11. Telon Blue A3GL İçin Dalga Boyu-Absorbans Eğrisi



Şekil 4.12. Telon Blue A3GL İçin Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Grafiği

Ayrıca mineralizasyon çalışması için boyar maddelerdeki renk oluşumuna neden olan kromofor grupların yanında kirlilik oluşturan organik maddelerin tümünün giderimi TOC (Toplam Organik Karbon) analizi ile tayin edilmiştir. TOC analizi standart metotlara [100] uygun olarak Combustion Infrared metoduna göre yapılmıştır.

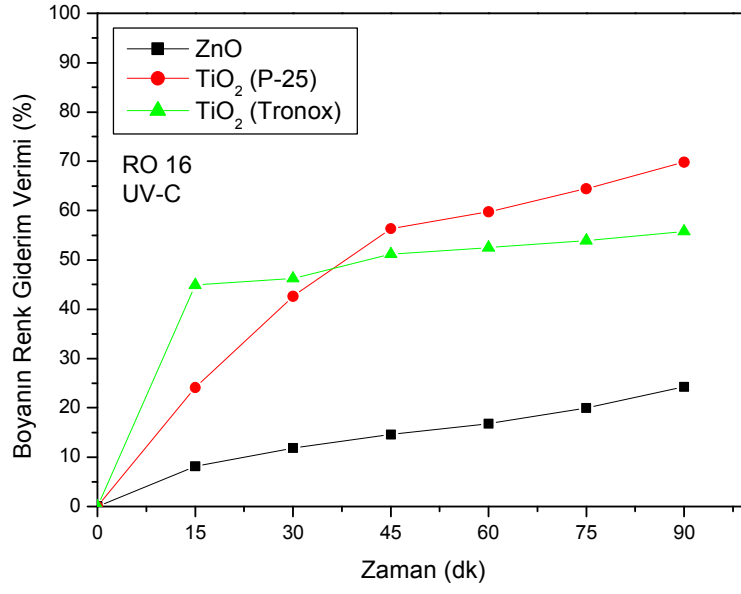
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Reaktif Orange 16, Direct Red 80, Basic Yellow 21, Acid Blue 290 boya çözeltilerinin 3 farklı katalizör tipi için ve farklı UV lambalarla (UV-A ve UV-C) katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve lamba şiddeti parametreleri, fotokatalitik oksidasyonla renk giderimi ve bu parametrelerin bu boyaların renk giderim verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reaktif Orange 16 boya çözeltisi ile ise katalizör konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve lamba şiddeti parametrelerinin boyanın renk giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca TOC analizi ile Reaktif Orange 16 boya çözeltisi için prosesin mineralizasyon verimi araştırılmıştır.

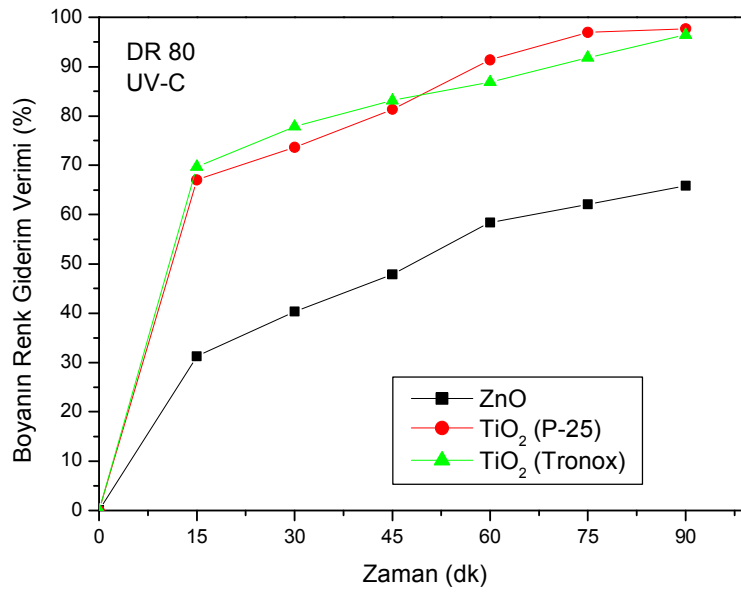
5.1. Fotokatalitik Oksidasyona Etki Eden Parametreler

5.1.1. Katalizör ve Lamba Tipi Seçimi

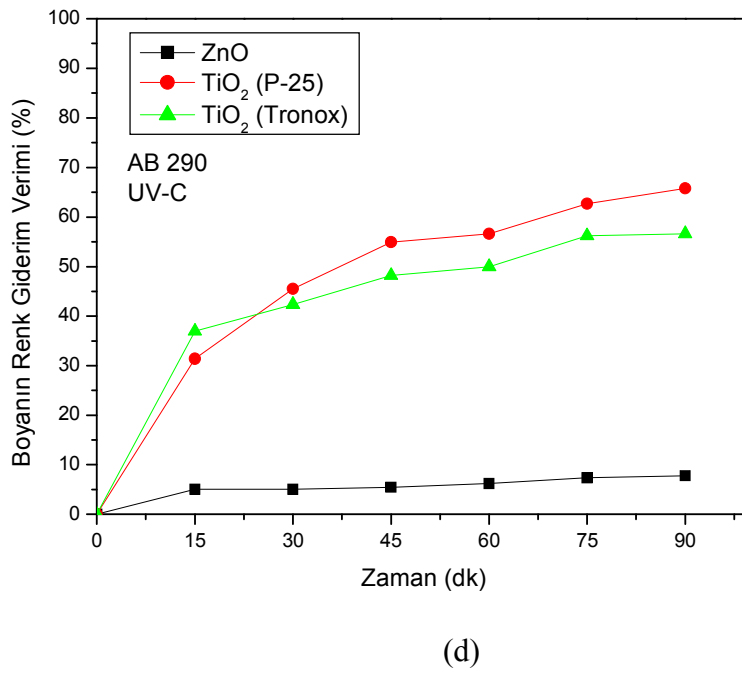
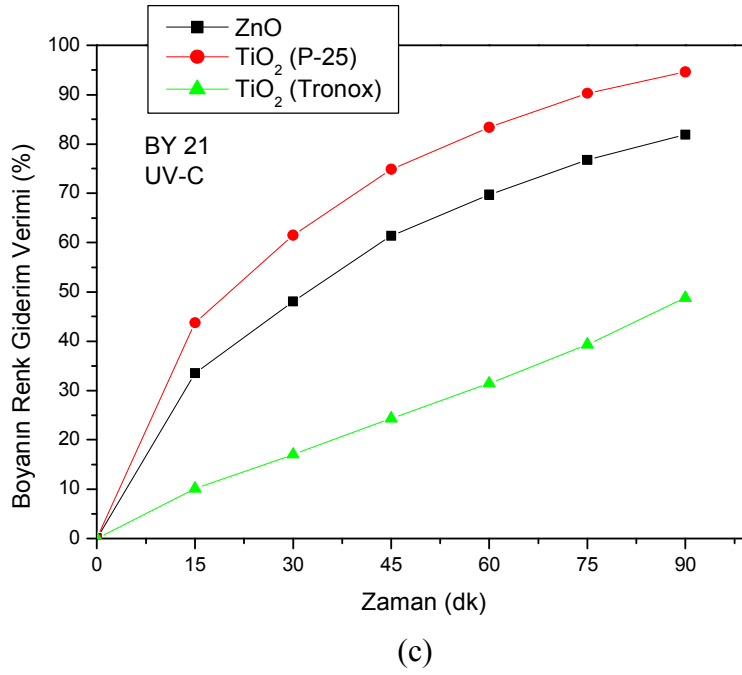
Bu çalışmada ilk olarak tüm fotokatalitik oksidasyon prosesinde TiO_2 ve ZnO olmak üzere iki ayrı tip yarı iletken fotokatalizör seçilmiştir. TiO_2 katalizörünün iki ayrı ticari tipi seçilmiş olup bunlardan yaygın olarak kullanılan P-25 tipi ve Tronox A-K-1 katalizör tipinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu üç ayrı yarı iletken katalizörün, 50 mg/L boya konsantrasyonu ve 1.5 g/L katalizör konsantrasyonu ile UV-A ve UV-C olmak üzere iki ayrı lamba tipinde gösterecekleri fotokatalitik renk giderim verimleri ve bu iki yapay ışığın katalizörler üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Şekil 5.1 ve 5.2’de (a), (b), (c), (d) şekillerinde verilen grafiklerde 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 dört ayrı boya çözeltisi için gösterilmektedir.



(a)

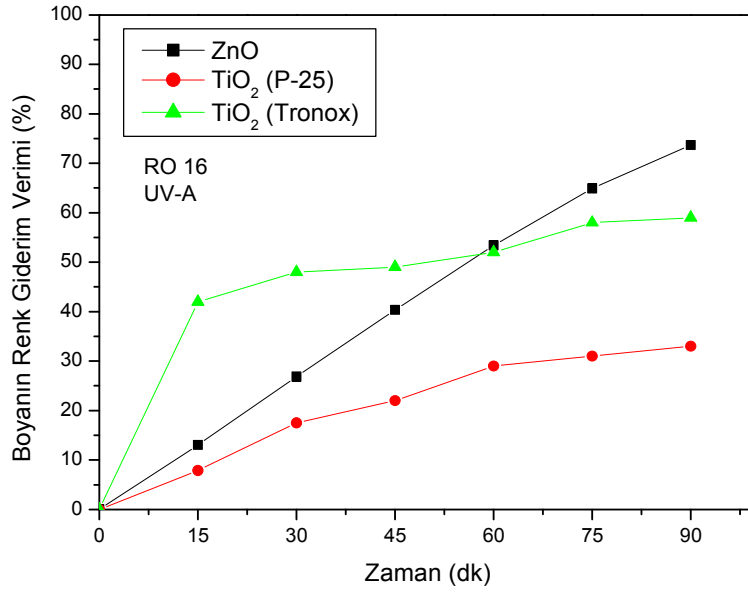


(b)

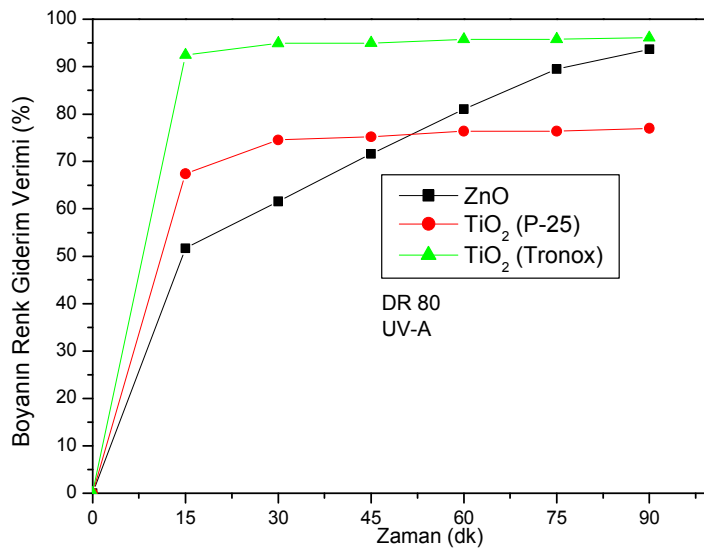


Şekil 5.1. UV-C Lamba Dalga Boyunda Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) RO 16 Boya Çözeltisi İçin; (b) DR 80 Boya Çözeltisi İçin; (c) BY 21 Boya Çözeltisi İçin; (d) AB 290 Boya Çözeltisi İçin (1 L çözelti, Boya Konsantrasyonu 50 mg/L, Katalizör Konsantrasyonu (ZnO) 1.5 g/ L, 25°C)

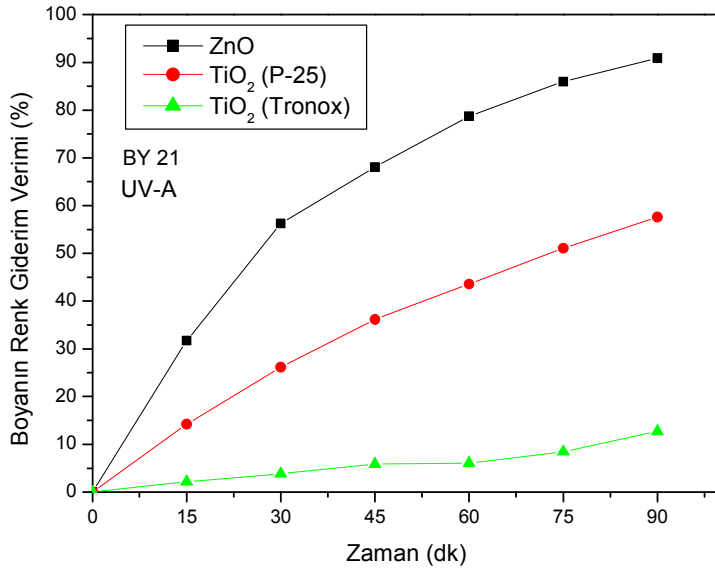
Şekil 5.1'den görüldüğü üzere TiO_2 (P-25) katalizör tipinin bütün boyalarda UV-C dalga boyunda diğerlerine göre daha iyi verim verdiği, BY 21 hariç TiO_2 (Tronox)'un ise verim performansında TiO_2 (P-25)'i izlediği görülmektedir. ZnO için bu dalga boyunda verim performansı düşük kalmıştır.



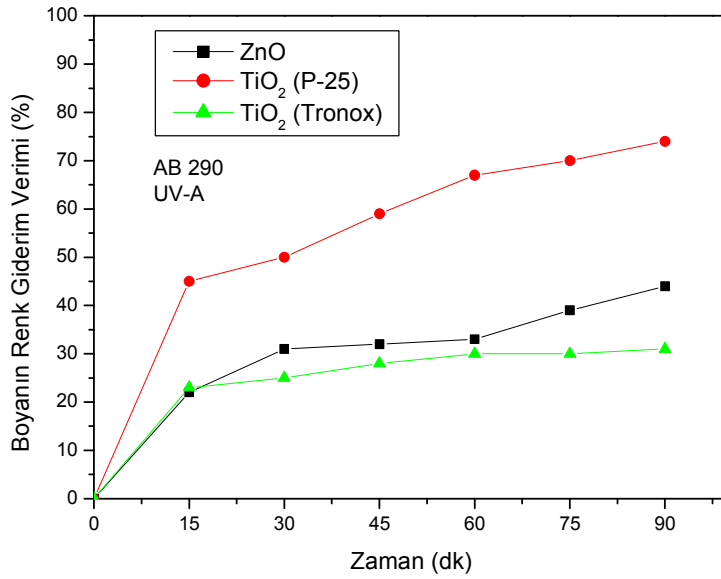
(a)



(b)



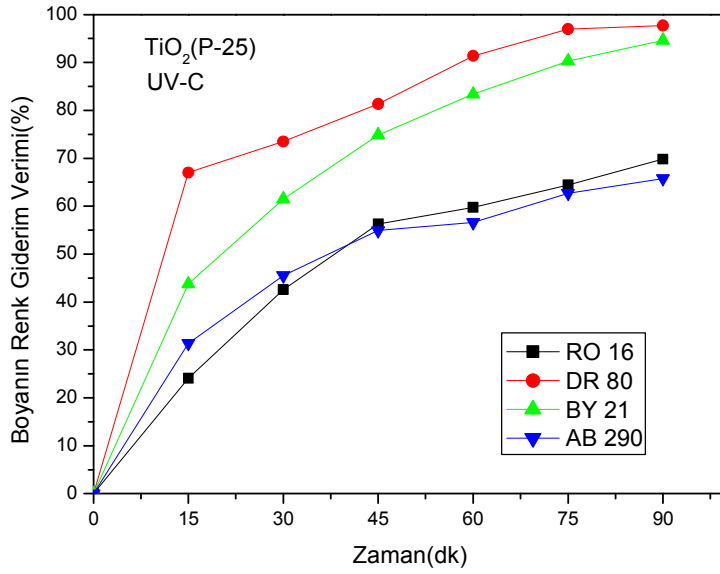
(c)



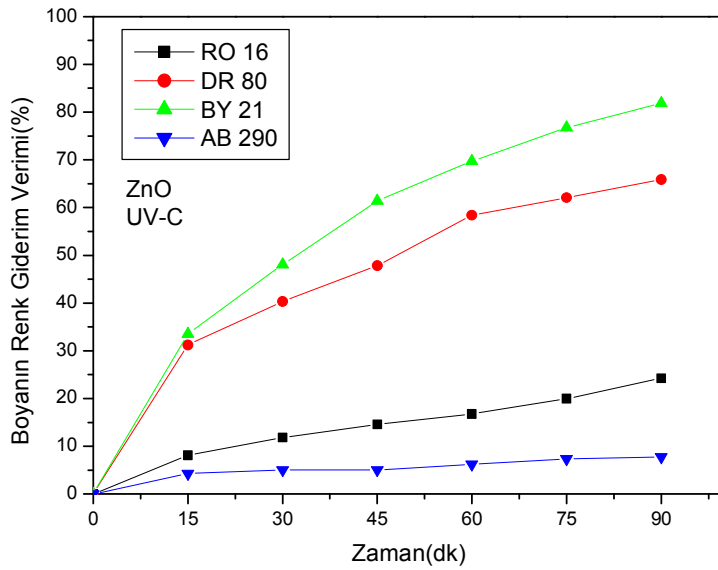
(d)

Şekil 5.2. UV-A Lamba Dalga Boyunda Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) RO 16 Boya Çözeltisi İçin; (b) DR 80 Boya Çözeltisi İçin; (c) BY 21 Boya Çözeltisi İçin; (d) AB 290 Boya Çözeltisi İçin (1 L çözelti, Boya Konsantrasyonu 50 mg/L, Katalizör Konsantrasyonu (ZnO) 1.5 g/ L, 25°C)

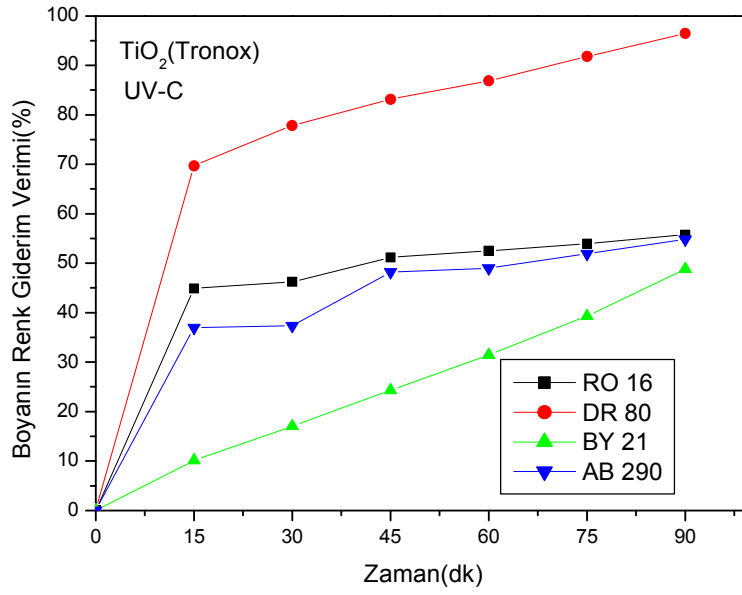
Şekil 5.2 incelendiğinde UV-A dalga boyunda, ZnO'nun verim performansının TiO₂ katalizörlerinin verim performansına yakın olduğu görülmektedir. BY 21 ve RO 16 boya çözeltileri için ise en yüksek verim performansını verdiği görülmüştür.



(a)



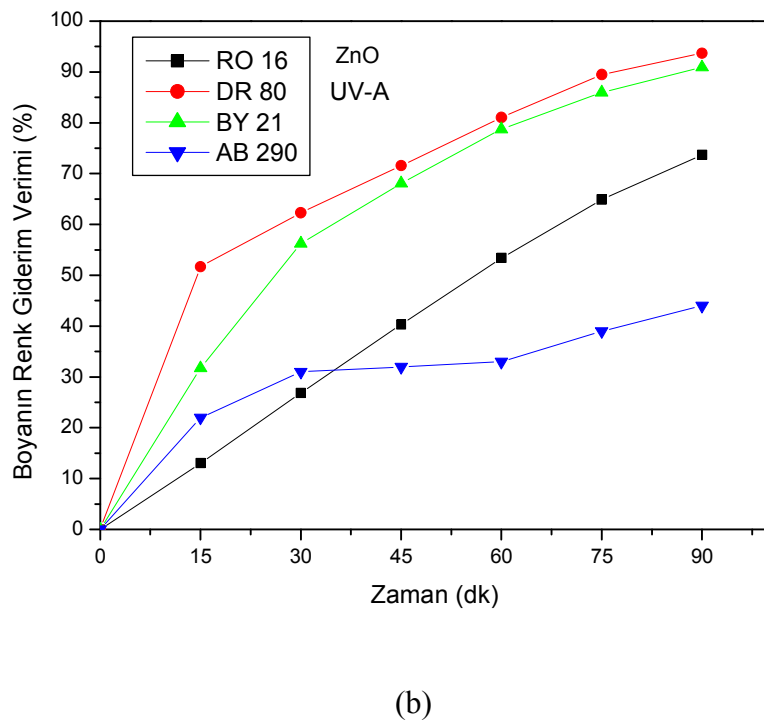
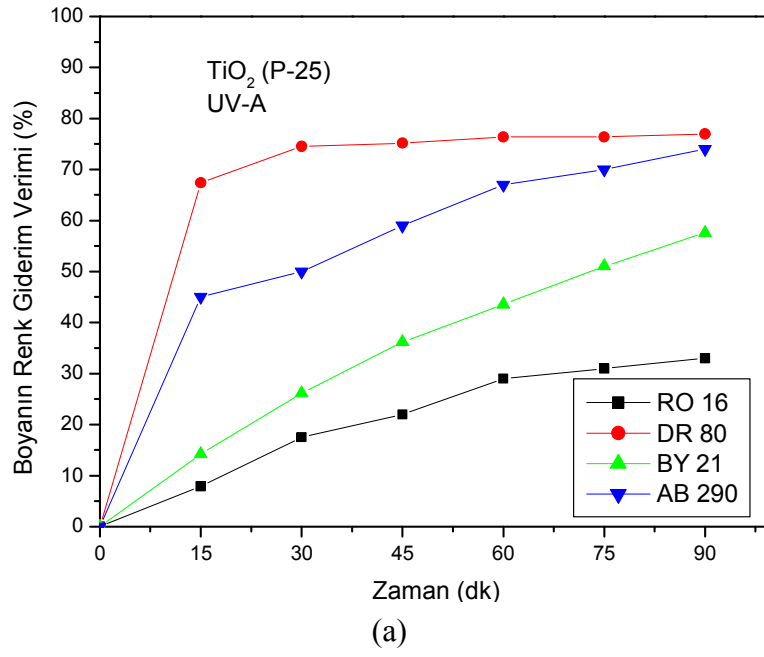
(b)

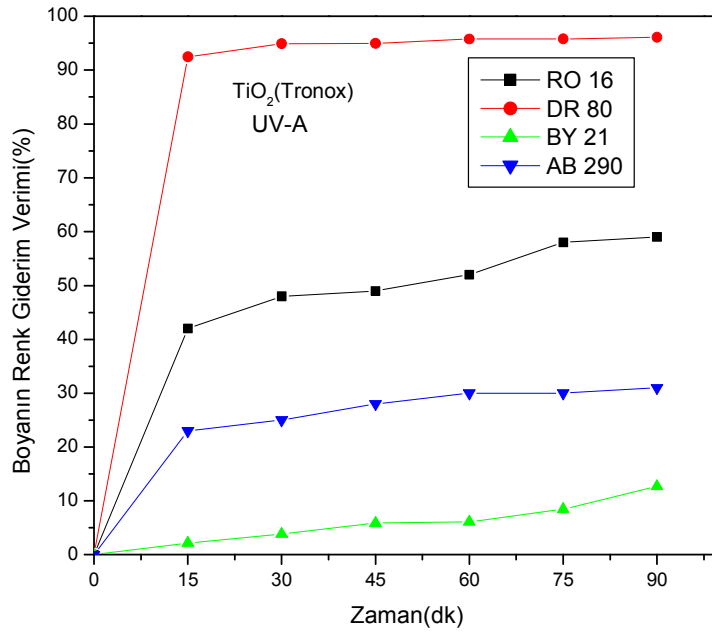


(c)

Şekil 5.3. UV-C Lamba Dalga Boyunda Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ Katalizör Tipi İçin; (b) ZnO Katalizör Tipi İçin; (c) $\text{TiO}_2(\text{Tronox})$ Katalizör Tipi İçin (1 L çözelti, Boya Konsantrasyonu 50 mg/L, Katalizör Konsantrasyonu (ZnO) 1.5 g/ L, 25°C)

Şekil 5.3'teki grafiklerden görüldüğü üzere boya giderim veriminin DR 80 için üç katalizör tipinde de yüksek olduğu görülmektedir. İlk 15 dakikadaki yüksek verim performansından görüldüğü gibi DR 80 boya tipinin katalizör yüzeyinde yüksek adsorpsiyon yeteneği gösterdiği şeklinde açıklanabilir.

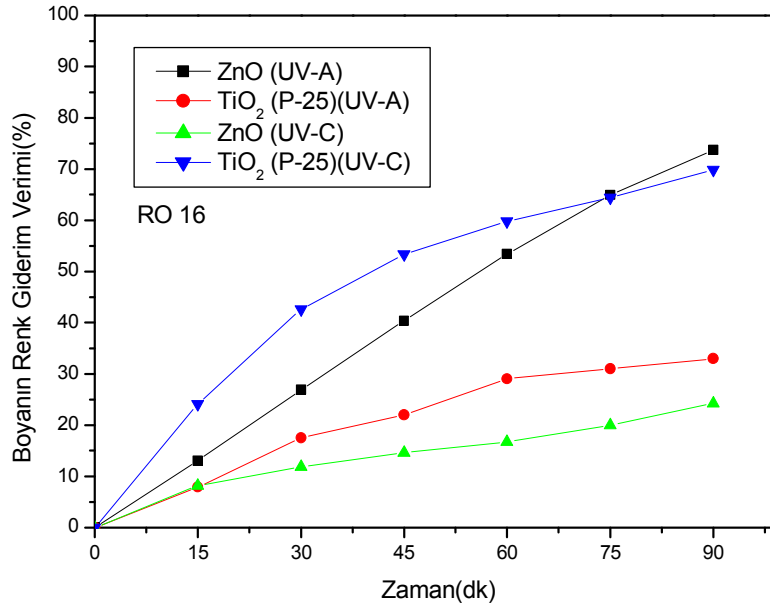




(c)

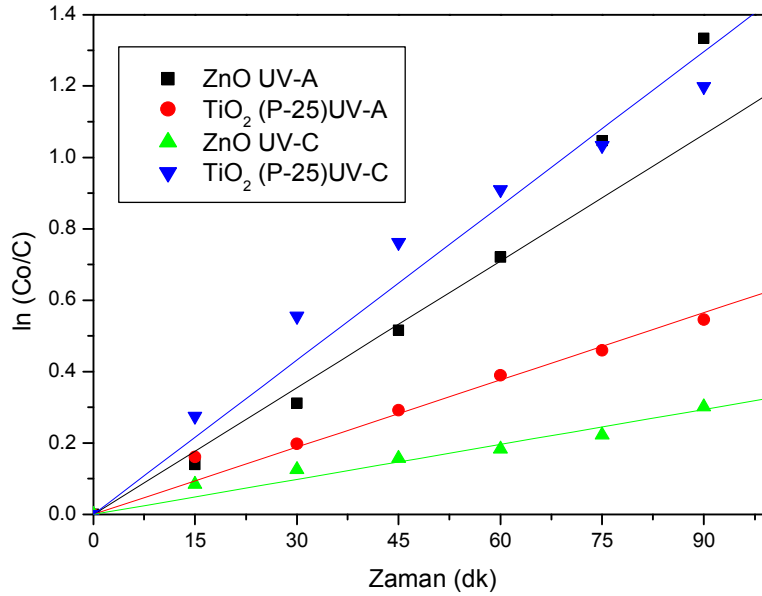
Şekil 5.4. UV-A Lamba Dalga Boyunda Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi; (a) $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ Katalizör Tipi İçin; (b) ZnO Katalizör Tipi İçin; (c) $\text{TiO}_2(\text{Tronox})$ Katalizör Tipi İçin (1 L çözelti, Boya Konsantrasyonu 50 mg/L, Katalizör Konsantrasyonu (ZnO) 1.5 g/ L, 25°C)

Aynı şekilde DR 80 boya tipinin UV-A dalga boyunda da yüksek adsorpsiyon yeteneğinden dolayı aynı eğilimi gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.5. Farklı Lamba Tipinde Katalizör Tipinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi (RO 16) (1 L çözelti, Boya Konsantrasyonu 50 mg/L, Katalizör Konsantrasyonu (ZnO) 1.5 g/ L, 25°C)

Şekil 5.5'te ZnO ve TiO₂ (P-25) katalizörünün bu boya için iki farklı dalga boyundaki verim grafikleri verilmiştir. ZnO 'in UV-A'da, TiO₂' nin ise UV-C'de daha iyi verim verdiği görülmektedir.



Şekil 5.6. Farklı Lamba ve Değişik Katalizör Tiplerinin 1. Derece Hız Doğruları

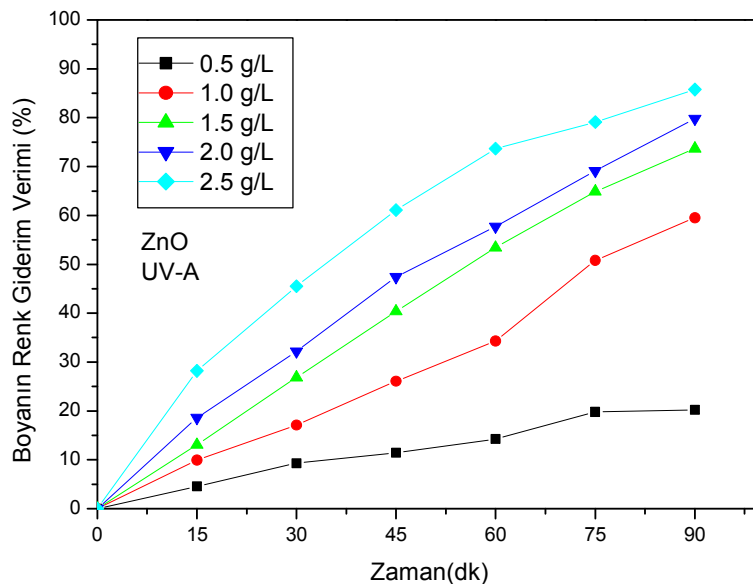
Literatür verilerine göre TiO₂-P25 en yaygın katalizör olarak geçmektedir. Bunun yanında son zamanlarda ZnO da etkili bir katalizör olarak yaygınlaşmaktadır. Üç farklı katalizör tipini, iki farklı dalga boyunu, dört farklı boya tipini gözönüne aldığımızda hem UV-A dalga boyunun güneş ışığı spektrumunda yer almasından hem de ZnO katalizörünün diğerlerine göre daha ucuz ve kolay bulunabilir bir katalizör olmasından dolayı UV-A ve ZnO optimum parametreler olarak gözükmemektedir. RO 16 azo reaktif boyası ise diğer parametrelerin optimum kriterlerini bulmak açısından daha uygun gözükmemektedir.

Bu nedenlerden dolayı RO 16 boyası için iki farklı katalizör tipinde (ZnO ve TiO₂-P25) ve iki farklı dalga boyu seçilerek şekil 5.5'te boyanın renk giderim verimleri gösterilmektedir. Bu grafikten bu boya tipinde UV-A dalga boyunun ve ZnO katalizörünün optimum verim verdiği görülmektedir.

Aynı şekilde Şekil 5.6.'daki birinci derece hız doğrularından aynı sonuçların görüldüğü açıktır.

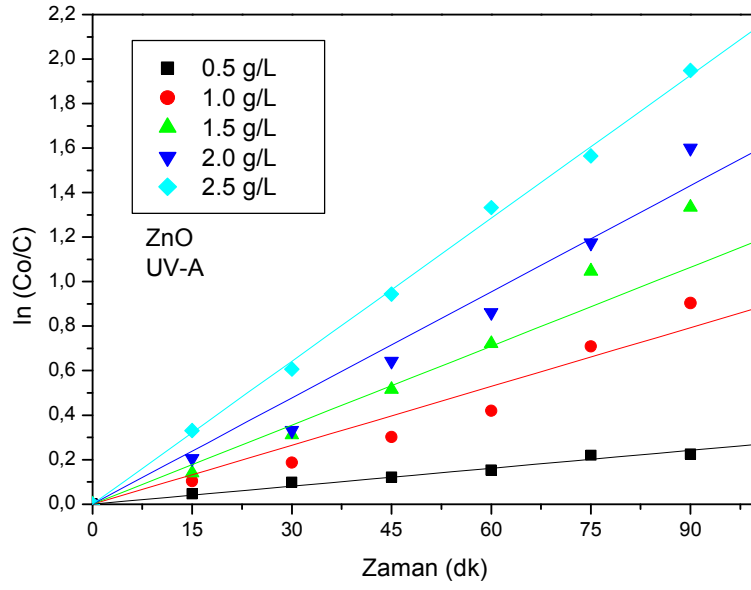
5.1.2. Katalizör Konsantrasyonu

50 mg/L'lik boya konsantrasyonunda 0.5-2.5 g/L aralığında değişik miktarlarda ZnO konsantrasyonunda fotokatalitik oksidasyonun etkisini incelemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Şekil 5.7'de kataliz yükünün boya giderim verimlerine göre 0 dk-90 dk arasında grafiği gösterilmektedir. Görüldüğü üzere ZnO konsantrasyonu arttıkça boyanın renk giderim verimi artmaktadır.

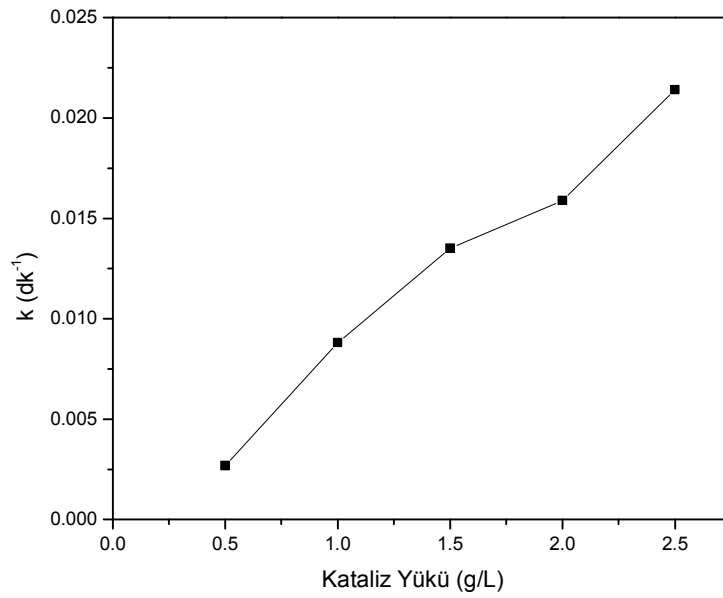


Şekil 5.7. Kataliz Miktarının Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

Şekil 5.7.'den görüldüğü gibi 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 adsorpsiyonu ve OH• radikallerinin oluşması ve bunun sonucunda sistemde gerçekleşen reaksiyonlar da hızlanmaktadır. Fakat UV kataliz yüzeyinin fazla artmasından ve UV ışığının dağılıma özelliğinden dolayı ışığın bütün kataliz yüzeylerine ulaşımı daha zor olacaktır. Dolayısıyla ortamda kataliz miktarının daha fazla artması ışığın katalizle etkileşim özelliğini azaltmaktadır. Şekilden görüldüğü üzere 2.5 g/L 'de en yüksek renk giderim verimi elde edilmektedir. Ancak kataliz konsantrasyonu arttıkça verim artış hızının da düştüğü gözlenmektedir. Ayrıca ekonomik nedenler de gözönüne alındığında optimum katalizör miktarının 1.5 g/L olarak seçilmesinin uygun olduğu görülmektedir.



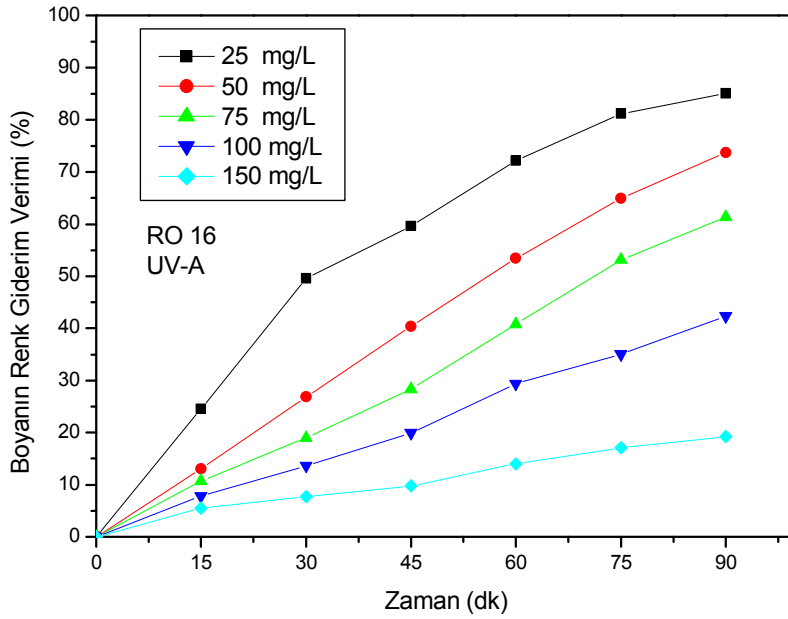
Şekil 5.8. Farklı Katalizör Miktarlarında 1. Derece Hız Doğruları



Şekil 5.9. Farklı Kataliz Miktarlarının Hız Sabitine Etkisi

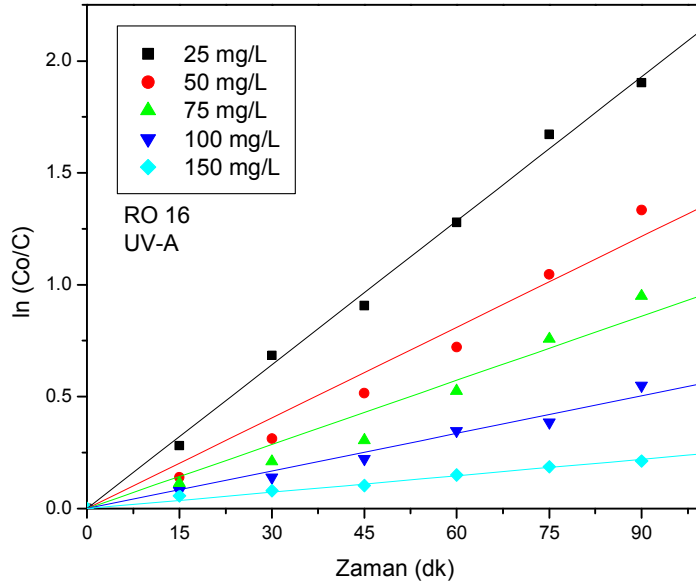
5.1.3. Başlangıç Boya Konsantrasyonu

Bu çalışmada optimum olarak tayin edilen 1.5 g/L ZnO fotokatalizör konsantrasyonu ve UV-A lamba tipi ile 25-150 mg/L aralığında değişik boya konsantrasyonlarında deneyler yapılarak başlangıç boya konsantrasyonunun fotokatalitik renk giderimine etkisi incelenmiştir.



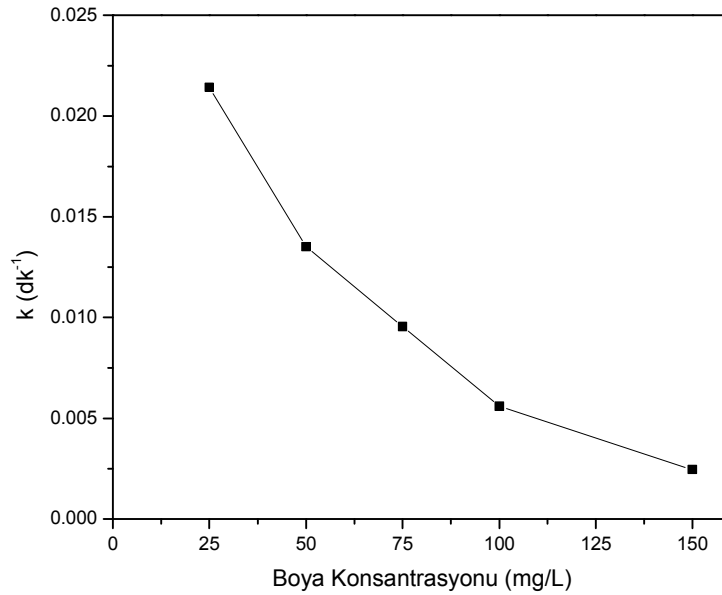
Şekil 5.10. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Zamanla Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

Şekil 5.10' da görüldüğü gibi boya konsantrasyonu arttıkça boyar maddenin renk giderim veriminin ters orantılı olarak azaldığı gözlenmektedir. Bu doğrultuda artan boya konsantrasyonu kataliz yüzeyi üzerine adsorpsiyon kapasitesini arttırmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan $\text{OH}^\cdot$ adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik aktivasyonunu azaltmaktadır. Bu şekilde $\text{OH}^\cdot$ oluşumundaki azalış renk giderim veriminde düşüşe yol açmaktadır. Ayrıca aynı kataliz yükü altında kataliz yüzeyi üzerindeki boya moleküllerinin miktarı ve rekabeti artmakta ve bunun sonucu olarak verim düşmektedir.



Şekil 5.11. Değişik Boya Konsantrasyonlarının 1. Derece Hız Doğruları

Şekil 5.11’de değişik boya konsantrasyonlarında 1.derece hız doğruları sunulmaktadır.



Şekil 5.12 Boya Konsantrasyon Miktarlarının Hız Sabitine Etkisi

Şekillerden görüldüğü üzere renk giderim verimi bütün konsantrasyonlarda 1.derece hız doğrularına uyum sağlamaktadır. Ancak heterojen fotokataliz proseslerde Langmuir-Hinshelwood kinetik modeli yaygın olarak kullanılmasından dolayı boya konsantrasyonu ile adsorpsiyon katsayısı ve kinetik hız sabiti arasındaki ilişkiyi ortaya koymak açısından aşağıda verilen denklem uygulanmıştır.

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

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

Tablo 5.1'de değişik başlangıç boya konsantrasyonlarında belirlenen k_1 ve k_2 katsayıları sunulmaktadır.

Tablo 5.1. Değişik Başlangıç Boya Konsantrasyonlarında Tespit Edilen k_1 ve k_2 Katsayıları

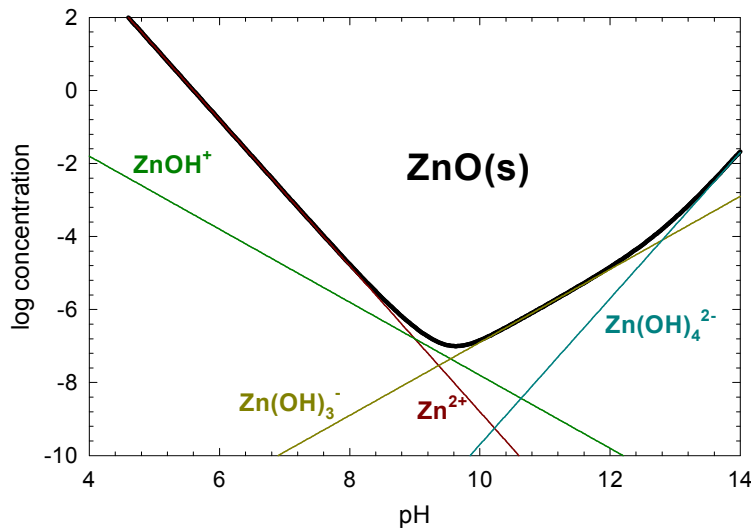
Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)	k_1 (Adsorpsiyon Katsayısı, Lmg^{-1})	k_2 (Kinetik Hız Sabit, $\text{mgL}^{-1}\text{dk}^{-1}$)	R^2
25	0.00325	6.89477	0.996
50	0.10847	0.53621	0.997
75	-0.0878	0.40112	0.993
100	-0.06737	0.37259	0.991
150	0.00025	10.08	0.985

Bu tablodan görüldüğü üzere k_1 adsorpsiyon katsayısı 50 mg/L boya konsantrasyonu hariç, diğer boya çözeltilerinde düşük gözükmemektedir. k_2 kinetik hız sabiti ise 25 ve 150 mg/L konsantrasyonlarında daha yüksektir.

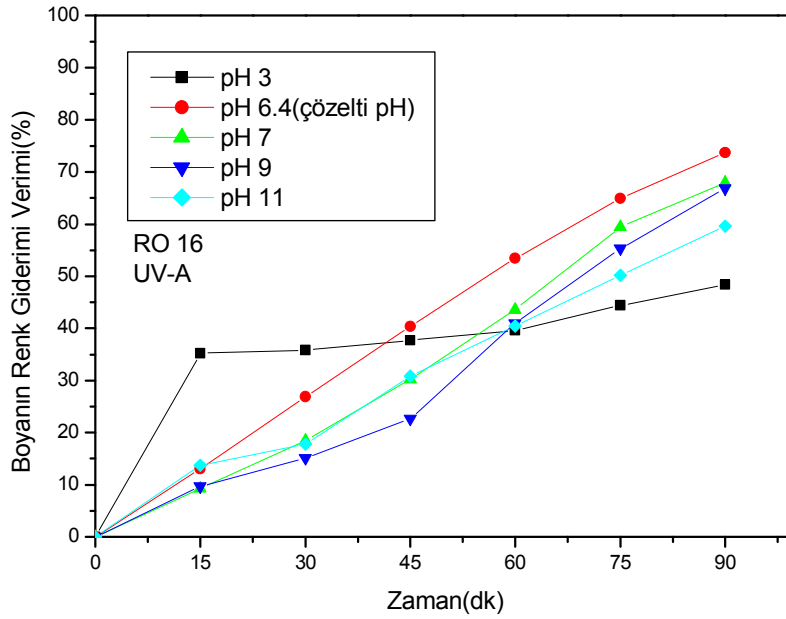
5.1.4. Ortam pH'I

Ortam pH'mın fotokatalitik oksidasyona etkisini belirlemek amacıyla optimum 1.5 g/L ZnO / UV-A ve sabit 50 mg/L boya konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Aydınlatma yapılmadan ve katalizör eklenmeden önce pH istenen değere ayarlanmış ve daha sonra deneylere başlanmıştır.

ZnO gibi metal oksit yüzeylerindeki asit-baz dengesi fotokatalitik reaksiyonlar üzerine etkili olmaktadır. ZnO için sıfır nokta şarjı 9.0' dur ve bu değer üzerinde ZnO yüzeyi adsorplanan OH^- iyonlarının yüzeydeki miktarının artması $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşum miktarını arttırmaktadır. $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ise fotokatalitik oksidasyonda rol alan en temel türlerden bir tanesidir. Fakat bunun yanında boyar madde molekülleri ZnO yüzeyinde OH^- iyonları ile adsorpsiyon için rekabete girmektedir. Dolayısıyla pH= 9.0 'un ZnO yüzeyindeki etkisi nedeniyle OH^- iyonları ile boyar madde molekülleri arasındaki yüzey rekabet dengesi değişmektedir [101]. Şekilde ZnO çözünürlüğünün pH'a göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.13. pH'ın Bir Fonksiyonu Olarak ZnO İle Dengedeki Çözünmüş Zn Türlerinin Konsantrasyonları [102].



Şekil 5.14 Ortam pH' ının Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi

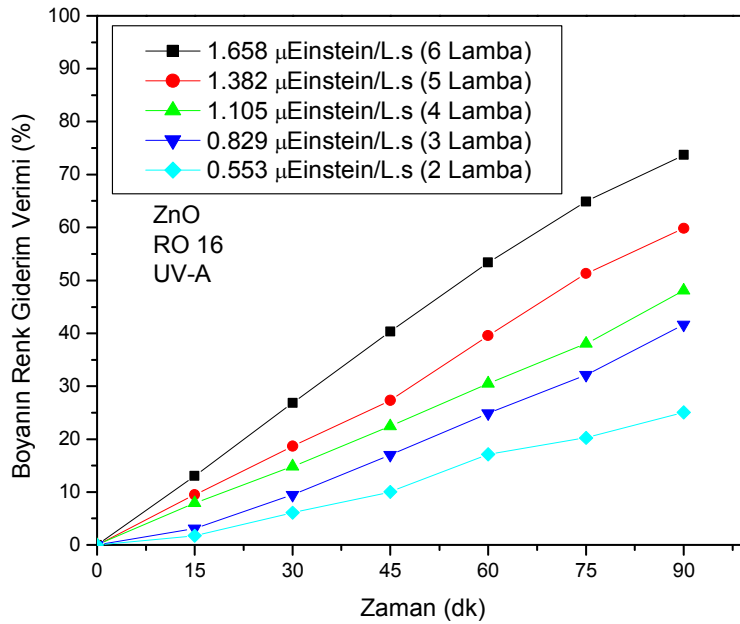
Şekil 5.14'ten görüldüğü üzere en uygun renk giderim verimi çözelti pH'ında gerçekleşmektedir. Çözelti pH'ının üzerindeki değerlerde verim düşmektedir. pH = 3 değerinde ise kataliz yüzeyindeki olumsuzluk nedeni ile ilk 15 dakikadan sonra ciddi bir verim düşüşü gözlemlenmektedir.

5.2. Işık Şiddeti

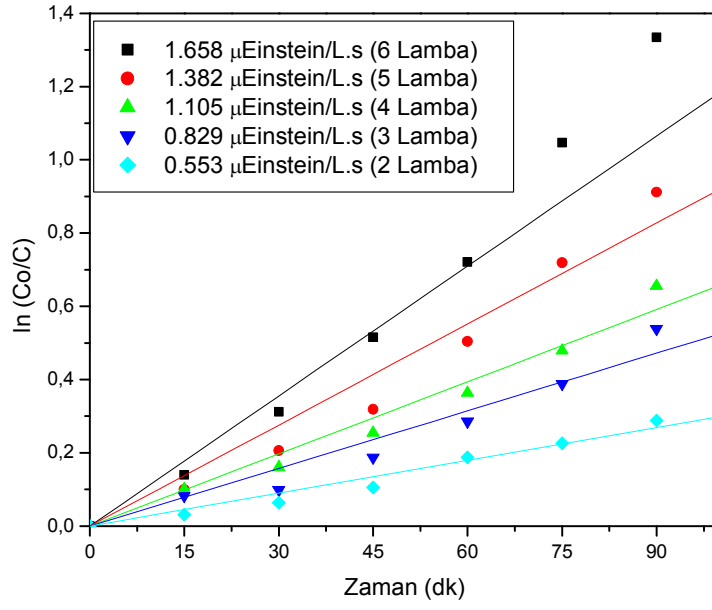
Boyar maddelerin fotokatalitik oksidasyonla degradasyona uğratılmasında yarı iletken fotokatalizörün etkisinin yanısıra ışık ve ışığın şiddeti önemli faktörlerden biridir. Proses için yarı iletken fotokatalizör – ışık ikilisinin bir arada bulunması fotokatalitik degradasyonda gerçekleşen reaksiyonlar için gereklidir. Sabit boya konsantrasyonu 50 mg/L, optimum 1.5 g/L ZnO kataliz yükü ve UV-A'da ,lambda sayısı 2-6 arasında değişen ve sırasıyla $0.553 \cdot 10^{-6}$, $0.829 \cdot 10^{-6}$, $1.105 \cdot 10^{-6}$, $1.382 \cdot 10^{-6}$ ve $1.658 \cdot 10^{-6}$ Einstein/L.s ışık şiddetlerine sahip lambalar ile ışık şiddetinin fotokatalitik oksidasyona etkisi araştırılmıştır. Lamba düzeneğinde her bir lambanın

ayrı şekilde açma-kapama düğmelerinin olmasından dolayı istenen lamba sayısında lambalar açılmış, 2 ve 4 'lü lamba düzeneğinde lambalar karşılıklı gelecek şekilde yerleştirilerek aydınlatma yapılmıştır.

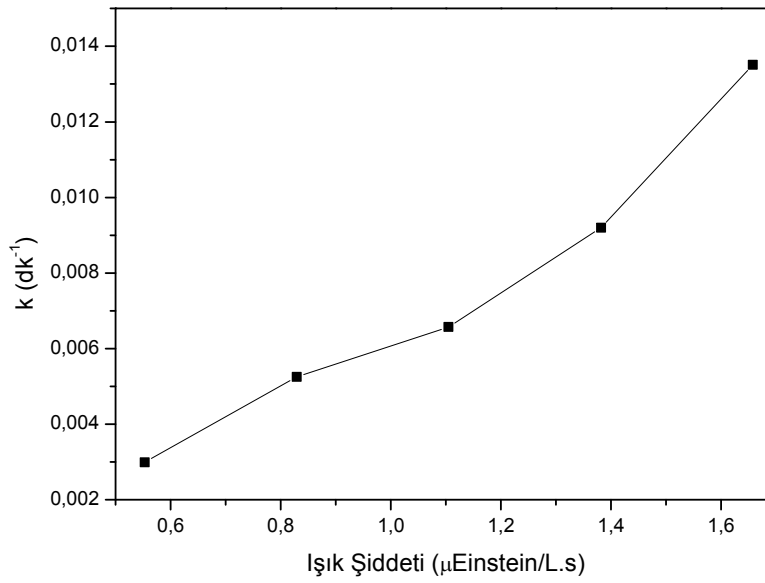
Şekil 5.15'ten görüldüğü üzere lamba sayısına paralel olarak ışık şiddeti ile renk giderim veriminin doğru orantılı olarak arttığını, bu doğrultuda renk giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların aydınlatma olmadan ışıksız ortamda gerçekleşmeyeceği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 5.15. Işık Şiddetinin Fotokatalitik Oksidasyona Etkisi



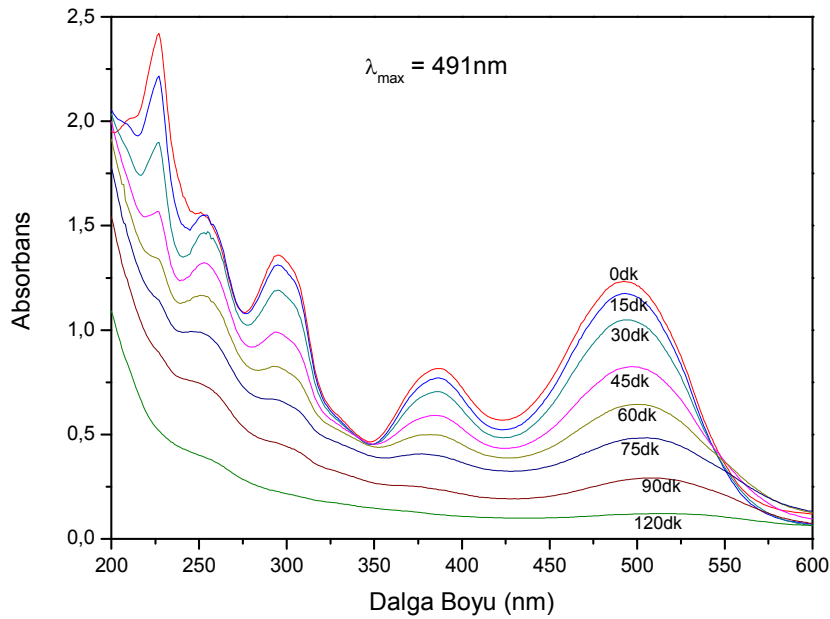
Şekil 5.16. Işık Şiddetinin 1. Derece Hız Doğruları



Şekil 5.17. Işık Şiddetinin Hız Sabitine Etkisi

5.3. 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 kataliz yükü ve UV-A dalga boyu esas alınmıştır. Her 15 dakikada bir alınan numunelerin UV-VIS spektrofotometrede absorbans spektrum eğrileri çıkartılmıştır. Şekil 5.11'deki sonuçlardan renk gideriminin sadece $\lambda_{\max} = 491 \text{ nm}$ 'de gerçekleşmediği aynı zamanda 350 nm'nin altındaki absorbans değerlerinde mevcut ara ürünlerinin de konsantrasyon gideriminin gerçekleştiği ortaya çıkmaktadır. Bu doğrultuda fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle reaksiyonlarda ortaya çıkan ara ürünlerin gideriminin sağlanacağı sonucuna varılabilir.



Şekil 5.18. Remazol Brilliant Orange 3R'ın Fotokatalitik Oksidasyonunun Absorbans Spektrumu

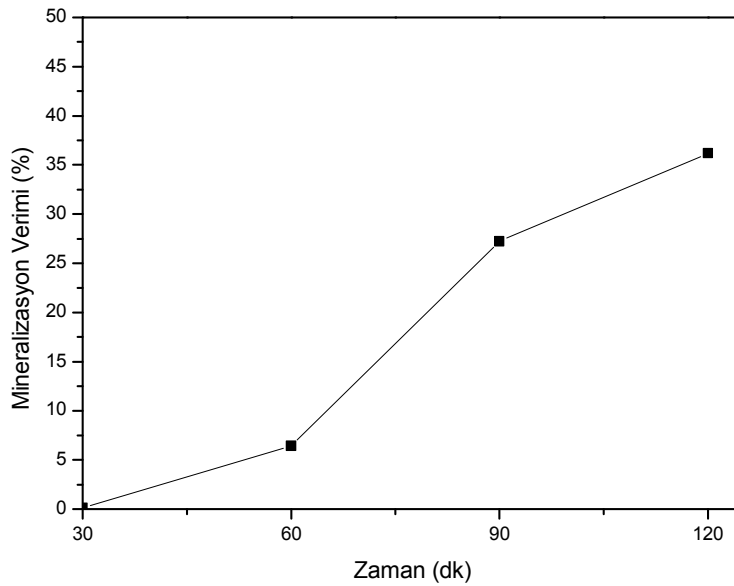
5.4. Fotokatalitik Oksidasyonda Mineralizasyon

Bölüm 5.1.2 deki sonuçların doğrulanması için çözeltinin TOC (Toplam Organik Karbon) değerleri standart metodlara göre (Yanma Infrared Metodu[100]) ölçülmüş olup bulunan değerler aşağıdaki Tablo 5.2’de sunulmaktadır. Çalışma sadece RO 16 boya çözeltisi için yapılmıştır.

Tablo 5.2 ve Şekil 5.19. incelendiğinde TOC Verimlerinin zamana göre artış gösterdiği görülmektedir.

Tablo5.2 Zamana karşı % TOC Verimleri

Zaman (dk)	TOC (mg/L)	TOC Verimi (%)
0	14	0
30	13.98	0.14
60	13.10	6.43
90	10.19	27.21
120	8.93	36.21



Şekil 5.19. TOC Verimi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Bu çalışmada RO 16, DR 80, BY 21 ve AB 290 temel boya çözeltileri ile yarı iletken metal oksit katalizörler olan TiO_2 P-25, TiO_2 Tronox A-K-1 ve ZnO kullanılarak UV-A ve UV-C dalga boylarında boyaların renk giderim performansları, bütün boyalar için ayrı ayrı incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda genel olarak TiO_2 P-25 katalizör tipinin bütün boyalarda UV-C dalga boyunda diğerlerine göre daha iyi renk giderim performansına sahip olduğu, ZnO katalizörünün ise UV-A dalga boyunda RO 16 ve BY 21 boyaları için en yüksek verim performansını verdiği görülmüştür. Deney sonuçları incelendiğinde fotokatalitik oksidasyon prosesinde, optimum şartlarda 90 dk' da 50 mg/L RO 16 boya çözeltisinin renk giderim veriminin ZnO/UV-A' da %73 ve aynı sürede DR 80 için %93.68, BY 21 için %90.90, AB 290 için ise %44 olduğu tespit edilmiştir. Bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde ve ZnO/UV-A sonuçları diğer parametrelerle karşılaştırıldığında ZnO/UV-A'da alınan sonuçların en uygun optimum şartları sağladığı belirlenmiştir.
- Kataliz ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, kataliz miktarının artmasıyla renk giderim veriminin de arttığı görülmüştür. En yüksek renk giderim verimi 2.5 g/L ZnO konsantrasyonunda elde edilmektedir. Ancak kataliz konsantrasyonu arttıkça verim artış hızının da düştüğü gözlenmektedir. Ayrıca ekonomik nedenler de göz önüne alındığında optimum katalizör miktarının 1.5 g/L olarak seçilmesinin uygun olduğu görülmektedir. Farklı katalizör konsantrasyonlarının yalancı 1.derece hız modeline uyumlu olduğu bulunmuştur.
- Renk giderim veriminin boya konsantrasyonuyla ters orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir. Boya konsantrasyonunun artmasıyla katalizör yüzeyinde adsorplanmış boya miktarı artmakta ve bu yüzden kataliz yüzeyinde oluşan OH^- adsorpsiyonunu engelleyerek fotokatalitik renk giderimini azaltmaktadır. Yapılan kinetik çalışmada 25-150 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında yalancı 1.derece hız doğrularına uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca bu parametre için Langmuir – Hinshelwood izoterm kinetik modeli uygulanarak adsorpsiyon katsayısı (k_1) ve kinetik hız sabiti (k_2) belirlenmiştir. k_1 adsorpsiyon katsayısı 50 mg/L boya konsantrasyonu hariç, diğer boya çözeltilerinde düşük gözükmemektedir. k_2 kinetik hız sabiti ise 25 ve 150 mg/L konsantrasyonlarında daha yüksektir.

- Boya çözeltisinde renk giderim veriminin çözelti pH' ı olan 6.4 'de en yüksek olduğu, çözelti pH'ının üzerindeki değerlerde verimin düştüğü gözlenmiştir.
- Işık şiddetinin artması ile renk giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Bu doğrultuda renk giderim veriminin ışık şiddetine bağlı olduğu ve fotokatalitik oksidasyonda meydana gelen reaksiyonların aydınlatma olmadan ışıksız ortamda gerçekleşemeyeceği sonucuna varılmaktadır. Yapılan kinetik çalışmada ise ışık şiddetinin yalancı 1.derece hız doğrularına uyum gösterdiği saptanmıştır.
- TOC analizi ile optimum şartlarda 120 dk'lık süre sonunda 50 mg/L RO 16 boya çözeltisinin TOC verimi ZnO/UV-A'da %36.2 olarak bulunmuştur. Buradan fotokatalitik oksidasyon yöntemiyle reaksiyonlarda ortaya çıkan ara ürünlerin gideriminin sağlanacağı sonucuna varılmıştır.

Öneriler

- ✓ Farklı reaktör tipleri (kesikli, sürekli–kesikli, birleşik sistemi) kullanılarak fotokatalitik oksidasyon prosesinin verim çalışmaları incelenebilir,
- ✓ Farklı tipteki boya çözeltilerinin kullanılmasının sonucu olarak, fotokatalitik oksidasyonda gerçek bir tekstil atıksuyunun verim çalışmaları incelenebilir,
- ✓ Işık kaynağı olarak UV-A ışığının seçilmesi güneş ışığı kullanımına geçiş aşamasını öngörmektedir. Bu amaçla uygun bir platform reaktörde benzeri çalışma güneş enerjisi altında gerçekleştirilebilir,
- ✓ Güneş enerjisi altında kullanılacak platform reaktörler için uygun sabit heterojen katalizör (ZnO) yapıları geliştirilebilir. Ayrıca bu amaçla uygun farklı heterojen katalizör de bulunabilir.

KAYNAKLAR

- [1] İnce, N.H., Tezcanlı, G., Treatability of Textile Dyebath Effluents by Advanced Oxidation: Preparation for Reuse, Fourth International Symposium on Waste Manengment Problems in Agro-Industries, İstanbul, 113-120,(1998)
- [2] Perkins, W.S., Judkins, J.F.and Perry, W.D.(1980) “ Removation of dye bath water by chlorination or ozonation” Textile Chemist and Colorist, 12(8),27/182-32/187.
- [3] Venedik D.,2003, “Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksu Özellikleri ve Arıtımı”, Niğde Ünv. (Lisans Tezi), Aksaray
- [4] Öğr. Gör. B. Cenkkut Gültekin , Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü Temel Terbiye Ders Notu - 2006
- [5] Kök K., (1998), “Endüstriyel Atıksular ve Uygulanabilecek Kontrol Yöntemleri” , Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, Kayseri
- [6] Correia, V.M., Stephonson, T. and Judd, S.J. (1994) Characterisation of Textile Wastewaters-A Rewiev,Environmental Technology, 15, 917-929
- [7] Tekstil Ansiklopedisi, 1994, Cilt 4
- [8] Socha, K. (1991) Treatment of Textile Effluents, Textile Month, 12, 52-56.
- [9] Dean, C. , Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi İçin UASB(Yukarı Akışlı Çamur Yatağı) Reaktörünün Kullanılması Örneği, İTÜ 6.Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 37-42, (1998).
- [10] Kang, S.F. and Chang, H.M. (1997) Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton’s Reagent, Water Science and Technology, 36(12), 215-222.
- [11] Sewekow, U. (1993) Treatment of Reactive Dye Effluents with Hydrogen Peroxide/Iron(II) Sulphate, Melliand Textilberichte, 74, 153-156.
- [12] Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. (2001) Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, Bioresource Technoloy, 77, 247-255.
- [13] Strickland, A.F. and Perkins, W.S. (1995) Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, Textile Chemist and Colorist, 27(5), 11-15.

- [14] W.S., Walsh, W.K., Reed I.E. and Namboodri, C.G. (1995) A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37.
- [15] Wu, J. and Wang, T. (2001) Ozonation of Aqueous Azo Dye In a Semi-Batch Reactor, *Water Research*, 35(4), 1093-1099.
- [16] Unkroth, A Wagner, V. and Sauerbrey, R. (1997) Laser-Assisted Photochemical Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, 35(4), 181-188.
- [17] Slokar, Y. M. and Marechal, A.M.L. (1998) Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356.
- [18] Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidou, M. Karlis, P.K. and Zorpas, A.A. (2000) Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater, *Waste Management*, 20, 569-574.
- [19] Pelegrini, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J. and Duran, N. (1999) Electrochemically Assisted Photocatalytic Degredation of Reactive Dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90.
- [20] Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F. (1996) Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24.
- [21] Tünay, O., Kabdasli, I., Eremektar, G. ve Orhon, D. (1996) Color Removal From Textile Wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 9-16.
- [22] Karcher, S. Kornmüller, A. and Jekel, M. (1999) Removal of Reactive Dyes By Sorption/Complexation With Cucurbituril, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 425-433.
- [23] Machenbach, I. (1998) Membrane Technology for Dyehouse Effluent Treatment, *Membrane Technology*, 96, 7-11.
- [24] Rozzi, A., Antonelli, M. and Arcari, M. (1999) Membrane Treatment of Secondary Textile Effluents For Direct Reuse, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416.
- [25] Willmott, N., Guthrie, J. and Nelson, G. (1998) The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 114, 38-41.

- [26] Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D. and Marchant, R. (1996) Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes, *Process Biochemistry*, 31(5), 435-442.
- [27] Oneill, C., Hawkws, F. R., Hawkws, D. L., Esteves, S. and Wilcox, S. J. (2000a) Anaerobic-Aerobic Biotreatment of Simulated Textile Effluent Containing Varied Ratios of Starch and Azo Dye, *Water Research*, 34(8), 2355-2361.
- [28] Coughlin, M. F. Kinkle, B. K. Tepper, A. and Bishop, P. L. (1997) Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity In Biofilms, *Water Science and Technology*, 36(1), 215-220.
- [29] Palma, C. Moreira, M.T. Mielgo, I. Feijoo, G. and Lema, J. M. (1999) Use of Fungal Bioreactor As a Pretreatment or Post Treatment Step For Continuous Decolorisation of Dyes, *Water Science and Technology*, 40(8), 131-136.
- [30] Kapdan, I.A. ve Kargi, F. (2000) Atıksulardan Tekstil Boyar Maddesinin *Coriolus Versicolor* ile Dolgulu Kolon Reaktörde Giderimi, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 1-7.
- [31] Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M. and Panswad, T. (2000) Anaerobic Decolorisation of Reactive Dyebath Effluents By a Two Stage UASB System With Tapioca As a Co-Substrate, *Water Research*, 34(8), 2223-2232.
- [32] Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H. (2000) Reaktif Black 5 ve Synozol Red Azo Boyalarının Anaerobik Aritilabilirliği, İ.T.Ü. 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 19-34.
- [33] Oneill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F. R., Hawkes, D.L. and Wilcox, S. (2000b) Azo Dye Degredation in an Anaerobic-Aerobic Treatment System Operating on Simulated Textile Effluent, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 249-254.
- [34] Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1991.
- [35] Ertan, 1995
- [36] Özgürses, M.T., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, 2003.
- [37] 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

- [38] Gezerger Asma, S., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D.,Gebze1998.
- [39] Şentürk, E., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, 2004
- [40] Vandervivere PC, Bianchi R, Verstraete W (1998) Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-processing Industry: Review of Emerging Technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72, 289-302.
- [41] Azbar N, Yonar T, Kestioglu K (2004) Comparison of Various Advanced Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Colour Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent. *Chemosphere* 55, 35-43.
- [42] Lin SH, Lai CL (2000) Kinetic Characteristics of Textile Wastewater Ozonation Infludizied and Fixed Activated Carbon Beds. *Water Research* 34, 3, 763-772.
- [43] Chen GH, Lei LC, Hu XJ, Yue PL (2003) Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 31, 1, 71-76.
- [44] Legrini O, Oliveros E, Braun AM (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*93, 671.
- [45] Perez M, Torrades F, Doménech X, Peral, J (2002) Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: an economic study *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 525.
- [46] Huang CP, Dong C, Tang Z. (1993) Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* 13, 361-377.
- [47] Safarzadeh-Amiri A, Bolton JR, Cater SR (1997) Ferrioxalate mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research* 31, 787-798.
- [48] Venkatadri R, Peters RW (1993) Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Jornal of Hazardous Materials* 10, 107-149.
- [49] Andreozzi, R.,Caprio, V., Insola, A.,Marotta, R., advanced Oxidation Processes (AOP) for Water purification and Recovery, *Catalysis Today*, 53, 51-59,1999.
- [50] Serpone, N., Photocatalysis, Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Tech., John Wiley & Sons., Web Edition,2005.

- [51] H.Kish, in N.Serpone and E. Pelizetti, eds, Photocatalysis-Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience, New York, 1989, "Chapt.1."
- [52] C.Kutal, Adv. Chem.Ser.238,11993
- [53] F.Chanon and M.Chanon, in Re.1, Chapt.15.
- [54] N.Serpone, E. Pelizetti, and H. Hidaka, in Z.W. Tian and Yi Cao, eds, Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy, International Academic Publishers, Beijing, China, 1993.
- [55] G. R. Helz, R. G. Zepp, and D. G. Crosby, eds., Aquatic and Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla., 1994.
- [56] D.F.Ollis, E.Pelizetti, and N.Serpone, Environ.Sci.Technol.25,1522(1991), and references therein.
- [57] G.R. Peyton and W.H.Glaze, ACS Symp. Ser.327,6,1987
- [58] H.Taube, Trans. Faraday Soc.53, 656,1956
- [59] C.C.David Yao and T. Mill, in Ref. 9, Chapt.35,499-515.
- [60] J.P. Hunt and H.Taube, J. Am.Chem.Soc.74,5999,1952.
- [61] J.L.Weeks and M.S. Matheson, J. Am.Chem.Soc. 78,1273,1956.
- [62] Krishnan Rajeshwar, Jorge G. Ibanez, Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement ; Academic Press, Inc, USA,1997.
- [63] Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications,2005
- [64] J. Augustynski, Struct. Bonding69,1,1988. Links
- [65] J.M. Warman, M.P. de Haas, N.Serpone, and P. Pichat, J.Phys. Chem. 95, 8858, 1991
- [66] R.F. Howe and M. Gratzel, J. Phys. Chem. 91, 3906, 1987. Links
- [67] D.W. Bahnemann, A.Henglein, and L. Spanhel, Faraday Discuss.Chem.Soc..78,151,1984. Links
- [68] Y.G. Berube and P.L. de Bruyn, J. Coll.Interfac. Sci.27,305,1968. Links
- [69] G. Rotenberger, J. Moser, M. Gratzel, N.Serpone, and D.K.Sharma, J. Am.Chem.Soc.107,8054,1985. Links
- [70] C.K. Gratzel, M.Jirousek, and M. Gratzel, J.Mol.Catal,60,375,1990. Links
- [71] D.T.Sawyer and M.J. Gibian, Tetrahedron35,1471,1979. Links

- [72] K.Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, and A. Itaya, Bull.Chem. Soc. Jpn.58, 2015, 1985; K.Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, and A. Itaya, Bull.Chem. Soc. Jpn.58, 2023, 1985
- [73] C. Minero, C. Aliberti, E. Pelizzetti, R. Terzain, and N. Serpone, langmuir 7, 928, 1991
- [74] J. R. Harbour, J. Tromp, and M. L. Hair, Can J. Chem.63,204, 1985. Links
- [75] R. W. Matthews, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 80, 457, 1984. Links
- [76] T. Sehili, P. Boule, and J. Lemaire, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 55, 127, 1990. Links
- [77] M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borganello, M. Gratzel, and N. Serpone, Nouv. J. Chim. 8, 547, 1984. Links
- [78] M. A. Fox, in ref.1, Chapt. 13, 421-455
- [79] M. A. Fox, R. B. Draper, M. Dulay, and K. O'Shea, in E. Pelizzetti and M. Schiavello, eds., Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Nedherlands, 1991, 323-336
- [80] D.F.Ollis, E.Pelizzetti, and N.Serpone, in Ref. 1, p. 603
- [81] P. Pichat and J.- M. Herrmann, in Ref. 1, Chapt. 8, 218-250
- [82] C. S. Turchi and D. F. Ollis, J. Catal. 122, 178, 1990. Links
- [83] Herrmann, J.-M., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants, Catalysis Today, 53, 115-129, 1999
- [84] H. E. Brown, Zinc Oxide, Properties and Applications, International Lead Zinc Organization, Inc., New York, 1976, pp. 56-59
- [85] H. E. Brown, Zinc Oxide, Properties and Applications, International Lead Zinc Organization, Inc., New York, 1976, pp. 88-89
- [86] A. M. van Rij and W. J. Pories, in J. O. Nriagu, ed., Zinc in the Environment, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980, Part 2, pp. 215-236
- [87] Chakrabarti, S., Dutta, B. K., Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst, Journal of Hazardous Materials, B112, 269-278, 2004
- [88] Akyol, A., Yök. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, 2004
- [89] D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis, K. Gimouhopoulos, Dyes and Pigments 52 69, 2002

- [90] Poullos, I., Tsachpinis, I., J. Chem. Technol. Biotechnol., 74, 349-357, 1999
- [91] Cristian Lizama, Juanita Freer, Jaime Baeza, Héctor D. Mansilla, Catalysis Today 76 235-246, 2002
- [92] 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
- [93] Standfford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V., Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants: Halophenols and Related Model Compounds, HCR Advanced-Education Rev., Het. Chem. Rev., 3, 77-104, 1996
- [94] Villaseñor, J., Mansilla, H., Effect of Temperature on Kraft Black Liquor Degradation by ZnO – Photoassisted Catalysis, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 93, 205-209, 1996
- [95] J. G. Calvert, J. N. Pitts, Photochemistry, Wiley, New York, U.S.A., 1966
- [96] Aslan Z., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, 2005
- [97] Data Fact Sheet for TiO₂ P-25
- [98] Data Fact Sheet for TiO₂ Tronox
- [99] Data Fact Sheet for ZnO
- [100] Eaton, A. D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th, 1995
- [101] 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
- [102] Kehew, A.E., Applied Chemical Hydrogeology; Prentice Hall: Chapter 4, New York, 2001

ÖZGEÇMİŞ

07 Temmuz 1981 yılında İzmit’te doğdu. İlkokulu Sarımeşe’de ortaokul ve liseyi İzmit Merkez’de tamamladı. 1999 yılında Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2003 yılında Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaya başladı. Halen aynı bölümde Yüksek lisans öğrenimine (bitirme aşamasında) devam etmektedir.